

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.09.2004

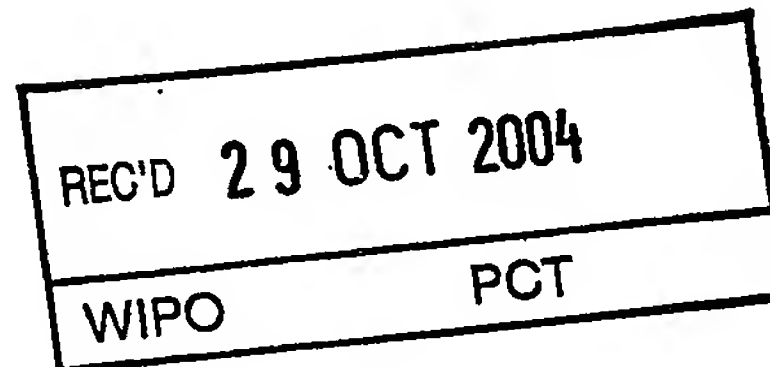
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月27日

出願番号
Application Number: 特願2003-303484
[ST. 10/C]: [JP 2003-303484]

出願人
Applicant(s): 平松 美根男
堀 勝

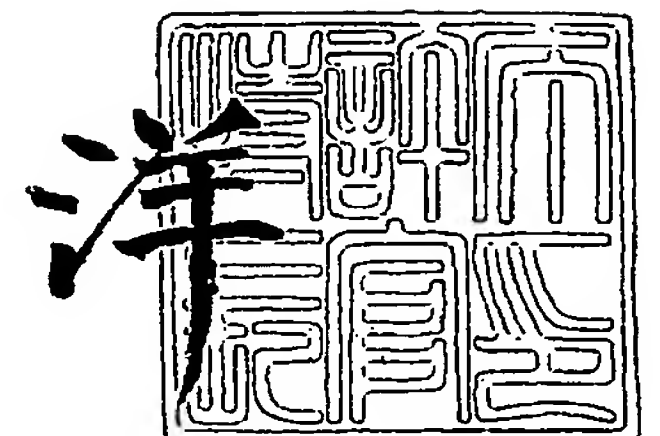


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RUE 17 1(a) OR (b)

2004年10月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 K03-183
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成15年 8月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 31/02
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県愛知郡東郷町春木白土 9 7 - 1 - 9 0 5
 【氏名】 平松 美根男
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県日進市藤塚 6 - 1 7 6
 【氏名】 堀 勝
【特許出願人】
 【住所又は居所】 愛知県愛知郡東郷町春木白土 9 7 - 1 - 9 0 5
 【氏名又は名称】 平松 美根男
【特許出願人】
 【識別番号】 395022731
 【氏名又は名称】 堀 勝
【代理人】
 【識別番号】 110000110
 【氏名又は名称】 特許業務法人 快友国際特許事務所
 【代表社員】 小玉 秀男
 【電話番号】 052-588-3361
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 172662
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも炭素を構成元素とする原料物質がプラズマ化したプラズマ雰囲気を反応室の少なくとも一部に形成するとともに、そのプラズマ雰囲気中に該雰囲気の外部で生成したラジカルを注入して、該反応室中に配置した基材の表面にカーボンナノウォールを形成するカーボンナノウォールの製造方法。

【請求項 2】

前記ラジカルは、前記反応室の外部でラジカル源物質を分解して生成したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ラジカル源物質にマイクロ波、UHF 波、VHF 波または RF 波を照射すること、および／または、前記ラジカル源物質を加熱された触媒金属に接触させることにより前記ラジカルを生成することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ラジカルは水素ラジカルを含む請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも水素を構成元素とするラジカル源物質を分解して水素ラジカルを生成し、その水素ラジカルを前記プラズマ雰囲気中に注入することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記原料物質は少なくとも炭素と水素を構成元素とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記原料物質は少なくとも炭素とフッ素を構成元素とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記反応室内における炭素ラジカル、水素ラジカルおよびフッ素ラジカルのうち少なくとも一種類のラジカルの濃度に基づいて、前記原料物質の供給量、前記原料物質のプラズマ化強度および前記ラジカルの注入量のうち少なくとも一つの条件を制御する請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

基材の表面にカーボンナノウォールを製造する装置であって、
少なくとも炭素を含む原料物質が供給され、前記基材が配置される反応室と、
該反応室内の原料物質をプラズマ化するプラズマ放電手段と、
ラジカル源物質が供給されるラジカル発生室と、
該ラジカル発生室内のラジカル源物質からラジカルを生成するラジカル発生手段とを含み、
前記ラジカル発生手段により生成したラジカルを前記反応室に導入し得るように構成されているカーボンナノウォール製造装置。

【請求項 10】

前記ラジカル発生手段は、前記ラジカル発生室にマイクロ波、UHF 波、VHF 波または RF 波を照射することおよび前記ラジカル発生室に面して設けられた触媒金属を加熱することの少なくとも一方を実現し得るように構成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の装置。

【請求項 11】

前記ラジカル発生手段は、前記基材のカーボンナノウォールの形成面に向かって広がって設けられたラジカル導入口から前記反応室にラジカルを導入し得るように構成されていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の装置。

【請求項 12】

前記反応室内の炭素ラジカルの濃度を測定する濃度測定手段を備え、

該測定手段は、該ラジカルの発光線を前記反応室内に出射する発光線出射手段と、該出射手段から出射された発光線を受光する受光手段とを含む請求項 9 から 1 1 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 1 3】

前記反応室内の水素ラジカルの濃度を測定する濃度測定手段を備え、

該測定手段は、該ラジカルの発光線を前記反応室内に出射する発光線出射手段と、該出射手段から出射された発光線を受光する受光手段とを含む請求項 9 から 1 2 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 1 4】

前記反応室内のフッ素ラジカルの濃度を測定する濃度測定手段を備え、

該測定手段は、該ラジカルの発光線を前記反応室内に出射する発光線出射手段と、該出射手段から出射された発光線を受光する受光手段とを含む請求項 9 から 1 3 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 1 5】

前記測定手段によるラジカル濃度測定結果に基づいて、原料物質の供給量、原料物質のプラズマ化強度、ラジカルの注入量、ラジカル源物質の供給量およびラジカル源物質のラジカル化強度のうち少なくとも一つの条件を制御する制御手段を備える請求項 1 2 から 1 4 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 1 6】

前記反応室内に配置された前記基材のカーボンナノウォール形成面に対向する位置に、複数のラジカル導入口が分散配置されていることを特徴とする請求項 9 から 1 5 のいずれか一項に記載の装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノウォールの製造方法と製造装置

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、カーボンを主体に構成されており所定の微細構造を有する構造体を製造する方法およびその方法に使用する装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

カーボンを主体に構成されており所定の微細構造を有する構造体（カーボンナノ構造体）が知られている。そのようなカーボンナノ構造体にはフラーレン、カーボンナノチューブ等がある。また、下記特許文献 1 には、カーボンナノウォール（carbon nanowalls）と呼ばれるカーボンナノ構造体が記載されている。この特許文献 1 では、例えば CH_4 と H_2 の混合物にマイクロ波を印加して、ニッケル鉄触媒をコートしたサファイア基板上にカーボンナノウォールを形成している。なお、特許文献 2 は、プラズマ中にラジカルを注入して薄膜の形成や微細加工を行う技術に関する。また、特許文献 3 はラジカルの濃度を測定する技術に関する。

【特許文献 1】 米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 2 9 3 0 5 号明細書

【特許文献 2】 特開平 9 - 1 3 7 2 7 4 号公報

【特許文献 3】 特開平 1 0 - 1 0 2 2 5 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

本発明の一つの目的は、カーボンナノウォールを製造する新規な方法を提供することである。本発明の他の一つの目的は、そのような製造方法の実施に適した製造装置を提供することである。本発明の他の一つの目的は、性状および／または特性の制御が容易なカーボンナノウォールの製造方法を提供することである。また、かかる製造方法の実施に適した製造装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本発明者らは、炭素を構成元素とする原料物質がプラズマ化してなるプラズマ雰囲気中に、そのプラズマ雰囲気的外部からラジカルを供給することによってカーボンナノウォールを製造し得ることを見出した。

【0 0 0 5】

すなわち、この出願により提供されるカーボンナノウォール製造方法では、少なくとも炭素を構成元素とする原料物質がプラズマ化したプラズマ雰囲気を反応室の少なくとも一部に形成する。そのプラズマ雰囲気中に、該雰囲気の外部で生成したラジカルを注入する。そして、該反応室中に配置した基材の表面にカーボンナノウォールを形成する。

このような製造方法によると、プラズマ雰囲気中に注入するラジカルの組成、供給量等のうち一または二以上の条件を、他の一または二以上の製造条件と独立して、あるいは該他の製造条件に関連させて調整し得る。すなわち、外部からのラジカル注入を行わない場合に比べて製造条件の調整の自由度が高い。このことは、目的に応じた性状（例えば、壁の厚さ、高さ、形成密度、平滑性、表面積等）および／または特性（例えば、電界放出特性のような電気的特性等）を有するカーボンナノウォールを製造するという観点から有利である。

【0 0 0 6】

なお、この出願に係る「カーボンナノウォール」は、二次元的な広がりをもつカーボンナノ構造体である。上記製造方法により得られるカーボンナノウォールの典型例は、基材の表面からほぼ一定の方向に立ち上がった壁状の構造を有するカーボンナノ構造体である。なお、フラーレン（ C_{60} 等）は 0 次元のカーボンナノ構造体とみることができ、カーボンナノチューブは一次元のカーボンナノ構造体とみることができる。また、上記「プラ

ズマ雰囲気」とは、当該雰囲気を構成する物質の少なくとも一部が電離した状態（すなわちプラズマ化した状態）にある雰囲気をいう。

【0007】

ここで開示される製造方法の一つの好ましい態様では、原料物質を反応室内でプラズマ化することによって該プラズマ雰囲気を形成する。あるいは、反応室の外部で原料物質をプラズマ化し、そのプラズマを反応室に導入して該反応室内にプラズマ雰囲気を形成してもよい。

そのプラズマ雰囲気中に、該雰囲気の外部からラジカルを注入する。反応室の外部でラジカル源物質を分解してラジカルを生成し、それを反応室内のプラズマ雰囲気中に注入することが好ましい。あるいは、反応室の内部であって前記プラズマ雰囲気の外部でラジカル源物質を分解し、これにより生成したラジカルをプラズマ雰囲気中に注入してもよい。

【0008】

ラジカル源物質からラジカルを生成する好ましい方法としては、該ラジカル源物質に電磁波を照射する方法が挙げられる。この方法に使用する電磁波としては、マイクロ波および高周波（UHF波、VHF波またはRF波）のいずれも選択可能である。VHF波またはRF波を照射することが特に好ましい。かかる方法によると、例えば周波数および／または入力電力を変更することによって、ラジカル源物質の分解強度（ラジカルの生成量）を容易に調整することができる。したがって、カーボンナノウォールの製造条件（プラズマ雰囲気中へのラジカルの供給量等）を制御しやすいという利点がある。

ここで、周知のように、「マイクロ波」とは1GHz程度以上の電磁波を指すものとする。また、「UHF波」とは300～3000MHz程度の、「VHF波」とは30～300MHz程度の、「RF波」とは3～30MHz程度の電磁波を、それぞれ指すものとする。

ラジカル源物質からラジカルを生成する他の好ましい方法としては、該ラジカル源物質に直流電圧を印加する方法が挙げられる。また、該ラジカル源物質に光（例えば可視光、紫外線）を照射する方法、電子線を照射する方法、該ラジカル源物質を加熱する方法等を採用することも可能である。あるいは、触媒金属を有する部材を加熱し、その部材にラジカル源物質を接触させて（すなわち、熱と触媒作用によって）ラジカルを生成してもよい。上記触媒金属としては、Pt, Pd, W, Mo, Ni等から選択される一種または二種以上を用いることができる。

【0009】

プラズマ雰囲気中に注入するラジカルは、少なくとも水素ラジカル（すなわち水素原子。以下、「Hラジカル」ということもある。）を含むことが好ましい。少なくとも水素を構成元素とするラジカル源物質を分解してHラジカルを生成し、そのHラジカルをプラズマ雰囲気中に注入することが好ましい。このようなラジカル源物質として特に好ましいものは水素ガス（H₂）である。

【0010】

原料物質としては、少なくとも炭素を構成元素とする種々の物質を選択することができる。一種類の物質のみを用いてもよく、二種以上の物質を任意の割合で用いてもよい。好ましい原料物質の一例としては、少なくとも炭素と水素を構成元素とする物質（ハイドロカーボン等）が挙げられる。好ましい原料物質の他の例としては、少なくとも炭素とフッ素を構成元素とする物質（フルオロカーボン等）が挙げられる。

【0011】

ここで開示される製造方法の一つの好ましい態様では、前記反応室内における少なくとも一種類のラジカルの濃度（例えば、炭素ラジカル、水素ラジカル、フッ素ラジカルのうち少なくとも一種類のラジカルの濃度）に基づいて、カーボンナノウォール製造条件の少なくとも一つを調整する。かかるラジカル濃度に基づいて調整し得る製造条件の例としては、原料物質の供給量、原料物質のプラズマ化強度（プラズマ化条件の厳しさ）、ラジカル（典型的にはHラジカル）の注入量等が挙げられる。このような製造条件を、上記ラジカル濃度をフィードバックして制御することが好ましい。かかる製造方法によると、目的

に応じた性状および／または特性を有するカーボンナノウォールを、より効率よく製造することが可能である。

【0012】

また、この発明によると、基材の表面にカーボンナノウォールを製造する装置が提供される。その装置は、少なくとも炭素を含む原料物質が供給され、前記基材が配置される反応室を含む。また、該反応室内の原料物質をプラズマ化するプラズマ放電手段を含む。また、所定のラジカル源物質（典型的には、少なくとも水素を構成元素とするラジカル源物質）が供給されるラジカル発生室を含む。また、該ラジカル発生室内のラジカル源物質からラジカルを生成するラジカル発生手段を含む。そして、前記ラジカル発生手段により生成したラジカルを前記反応室に導入し得るように構成されている。

かかる製造装置によると、反応室に導入するラジカルの組成、供給量等のうち一または二以上の条件を、他の一または二以上のカーボンナノウォール製造条件（例えば、原料物質のプラズマ化条件）と独立して、あるいは該他の製造条件に関連させて調整し得る。すなわち、高い自由度をもってカーボンウォールの製造条件を調整することができる。このような製造装置は、上述したいずれかのカーボンナノウォール製造方法を実施する装置として好適である。

【0013】

上記製造装置の好ましい一つの態様では、前記ラジカル発生手段が、前記ラジカル発生室にマイクロ波、UHF波、VHF波またはRF波を照射し得るように構成されている。このラジカル発生手段は、誘導結合プラズマ（ICP）発生機構として構成されていることが好ましい。あるいは、触媒金属（Pt, Pd, W, Mo, Ni等）を有する部材を前記ラジカル発生室に面して配置し、その触媒金属部材を加熱し得るように上記ラジカル発生手段を構成してもよい。例えば、波状のNi製ワイヤ（触媒金属部材）をラジカル発生室の内部に配置した構成とすることができる。上記ワイヤに電流を流したヒータに、ラジカル源物質としてのH₂を導入して接触させる。これにより、Niの触媒作用によってHラジカルを発生させることができる。触媒金属の加熱温度は、例えば300～800℃程度とすることができ、通常は400～600℃程度とすることが好ましい。また、前記プラズマ放電手段は、容量結合プラズマ（CCP）発生機構として構成されていることが好ましい。

【0014】

上記製造装置の他の一つの好ましい態様では、前記ラジカル発生手段が、前記基材のカーボンナノウォール形成面に向かって広がって設けられたラジカル導入口から前記反応室にラジカルを導入し得るように構成されている。他の一つの好ましい態様では、前記反応室内に配置された前記基材のカーボンナノウォール形成面に対向する位置に、複数のラジカル導入口が分散配置されている。このような構成によると、上記形成面にカーボンナノウォールを、より効率よく形成することが可能である。基材の比較的広い範囲にカーボンナノウォールを形成する場合には、このような構成とすることによる効果が特によく発揮される。

【0015】

ここで開示されるカーボンナノウォール製造装置は、前記反応室内における炭素ラジカルの濃度（密度）を測定する濃度測定手段をさらに備えることができる。その測定手段は、該ラジカルの発光線（すなわち炭素原子の発光線）を反応室内に出射する発光線出射手段を含む。また、該出射手段から出射された発光線を受光する受光手段を含む。かかる構成の装置によると、反応室内の炭素ラジカルの濃度に基づいて製造条件を、よりの確に調整することができる。あるいは、反応室内の炭素ラジカルの濃度を、より高精度に管理することができる。したがって、目的に応じた性状および／または特性を有するカーボンナノウォールを効率よく製造することができる。上記発光線出射手段は、例えば、少なくとも炭素を構成元素とするガスに適当なエネルギーを加えて炭素ラジカル（炭素原子）に固有の発光線を出射するように構成することができる。

【0016】

上記製造装置はまた、前記反応室内におけるHラジカル（水素原子）の濃度を測定する濃度測定手段を備えることができる。また、前記反応室内におけるフッ素ラジカル（フッ素原子）の濃度を測定する濃度測定手段を備えることができる。このような測定手段は、測定対象となるラジカルの種類に対応した発光線を出射する発光線出射手段と、その出射部から出射された発光線を受光する受光手段とを含む構成とすることができる。

【0017】

上記製造装置は、前記測定機構によるラジカル濃度測定結果に基づいて少なくとも一つのカーボンナノウォール製造条件を調整する制御手段を備える。かかる測定結果に基づいて調整し得る製造条件の例としては、原料物質の供給量、原料物質のプラズマ化強度、ラジカル（典型的にはHラジカル）の注入量、ラジカル源物質の供給量、ラジカル源物質のラジカル化強度等が上げられる。このような製造条件を、上記ラジカル濃度測定結果をフィードバックして制御することが好ましい。かかる製造方法によると、目的に応じた性状および／または特性を有するカーボンナノウォールを、より効率よく製造することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書において特に言及している内容以外の技術的事項であって本発明の実施に必要な事項は、従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書によって開示されている技術内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0019】

カーボンナノウォールの製造に用いる原料物質としては、少なくとも炭素を構成元素とする種々の物質を選択することができる。炭素とともに原料物質を構成し得る元素の例としては、水素、フッ素、塩素、臭素、窒素、酸素等から選択される一種または二種以上が挙げられる。好ましい原料物質としては、実質的に炭素と水素から構成される原料物質、実質的に炭素とフッ素から構成される原料物質、実質的に炭素と水素とフッ素から構成される原料物質が例示される。飽和または不飽和のハイドロカーボン（例えば CH_4 ）、フルオロカーボン（例えば C_2F_6 ）等を好ましく用いることができる。直鎖状、分岐状、環状のいずれの分子構造のものも使用可能である。通常は、常温常圧において気体状態を呈する原料物質（原料ガス）を用いることが好ましい。原料物質として一種類の物質のみを用いてもよく、二種以上の物質を任意の割合で用いてもよい。使用する原料物質の種類（組成）は、カーボンウォールの製造段階（例えば成長過程）の全体を通じて一定としてもよく、製造段階に応じて異ならせてもよい。目的とするカーボンナノ構造体の性状（例えば壁の厚さ）および／または特性（例えば電気的特性）に応じて、使用する原料物質の種類（組成）や供給方法等を適宜選択することができる。

【0020】

ラジカル源物質としては、少なくとも水素を構成元素とする物質を好ましく用いることができる。常温常圧において気体状態を呈するラジカル源物質（ラジカル源ガス）を用いることが好ましい。特に好ましいラジカル源物質は水素ガス（ H_2 ）である。また、ハイドロカーボン（ CH_4 等）のように、分解によりHラジカルを生成し得る物質をラジカル源物質として用いることも可能である。ラジカル源物質として一種類の物質のみを用いてもよく、二種以上の物質を任意の割合で用いてもよい。

【0021】

ここで開示される製造方法では、原料物質がプラズマ化されたプラズマ雰囲気中にラジカルを注入する。これにより原料物質のプラズマとラジカル（典型的にはHラジカル）とを混在させる。その混在領域から基材上に堆積した炭素によりカーボンナノウォールが形成される（成長する）。使用し得る基材の例としては、少なくともカーボンナノウォールの形成される領域がSi、 SiO_2 、 Si_3N_4 、GaAs、 Al_2O_3 等の材質により構成されている基材が挙げられる。基材の全体が上記材質により構成されていてもよい。上記製造方法では、ニッケル鉄等の触媒を特に使用することなく、上記基材の表面に直接

カーボンナノウォールを作製することができる。また、Ni, Fe, Co, Pd, Pt等の触媒（典型的には遷移金属触媒）を用いてもよい。例えば、上記基材の表面に上記触媒の薄膜（例えば厚さ1～10nm程度の膜）を形成し、その触媒被膜の上にカーボンナノウォールを形成してもよい。使用する基材の外形は特に限定されない。典型的には、板状の基材（基板）が用いられる。

【0022】

<第1実施例>

この出願に係るカーボンナノウォール（カーボンナノ構造体）製造装置の一構成例を図1に示す。この装置1は、反応室10と、その反応室10内でプラズマを生じさせるプラズマ放電手段20と、反応室10に接続されたラジカル供給手段40とを備える。

【0023】

プラズマ放電手段20は、平行平板型容量結合プラズマ（CCP）発生機構として構成されている。本実施例のプラズマ放電手段20を構成する第一電極22および第二電極24は、いずれも略円板状の形状を有する。これらの電極22, 24は、互いにほぼ平行になるようにして反応室10内に配置されている。典型的には、第一電極22が上側に、第二電極24がその下側になるようにして配置する。

第一電極（カソード）22には、マッチング回路（matching network）26を介して電源28が接続されている。これらの電源28およびマッチング回路26により、RF波（例えば13.56MHz）、UHF波（例えば500MHz）、VHF波（例えば、27MHz, 40MHz, 60MHz, 100MHz, 150MHz）、またはマイクロ波（例えば2.45GHz）の少なくともいずれかを発生することができる。本実施例では、少なくともRF波を発生し得るように構成されている。

第二電極（アノード）24は、反応室10内で第一電極22から離して配置される。両電極22, 24の間隔は、例えば0.5～10cm程度とすることができる。本実施例では約5cmとした。第二電極24は接地されている。カーボンナノウォールの製造時には、この第二電極24上に基板（基材）5を配置する。例えば、基材5のうちカーボンナノウォールを製造しようとする面が露出する（第一電極22に対向する）ようにして、第二電極24の表面上に基板5を配置する。第二電極24には、基材温度調節手段としてのヒータ25（例えばカーボンヒータ）が内蔵されている。必要に応じてこのヒータ25を稼働させることによって基板5の温度を調節することができる。

【0024】

反応室10には、図示しない供給源から原料物質（原料ガス）を供給可能な原料導入口12が設けられている。好ましい一つの態様では、第一電極（上部電極）22と第二電極（下部電極）24との間に原料ガスを供給し得るように導入口12を配置する。また、反応室10には、後述するラジカル供給手段40からラジカルを導入可能なラジカル導入口14が設けられている。好ましい一つの態様では、第一電極22と第二電極24との間にラジカルを導入し得るように導入口14を配置する。さらに、反応室10には排気口16が設けられている。この排気口16は、反応室10内の圧力を調節する圧力調節手段（減圧手段）としての図示しない真空ポンプ等に接続されている。好ましい一つの態様では、この排気口16は第二電極24の下方に配置されている。

【0025】

ラジカル供給手段40は、ラジカル発生室41と、そのラジカル発生室41内でラジカル源物質からラジカルを生じさせるラジカル発生手段50とを含む。このラジカル発生手段50は、誘導結合プラズマ（ICP）発生機構として構成されている。例えば、ラジカル発生室41の周囲にコイル52を配置した構成とすることができる。本実施例では、内径26mm、長さ20mmの石英管を用いて形成されたラジカル発生室41の周囲に、1/4インチの銅管を螺旋状に5周捲回させてコイル52を形成した。このコイル52は流水等により冷却可能である。ラジカル発生手段50（コイル52）には、マッチング回路56を介して電源58が接続されている。これにより、RF波（13.56MHz）、UHF波（例えば500MHz）、VHF波（例えば100MHz）の少なくともいずれか

を発生することができる。本実施例では、少なくとも RF 波を発生し得るように構成されている。なお、マイクロ波（例えば 2.45 GHz）を直接導入してプラズマを生成させ、これによりラジカルを発生する構成としてもよい。この場合にはコイル 52 を省略することができる。

【0026】

ラジカル発生室 41 には、図示しない供給源からラジカル源物質 36 を導入可能なラジカル源導入口 42 が設けられている。また、ラジカル発生室 41 は反応室 10 のラジカル導入口 14 に接続されている。好ましい一つの態様では、管状のラジカル発生室 41 の長手方向の一端側にラジカル導入口 42 が設けられ、他端側が反応室 10 のラジカル導入口 14 に接続され、その間にコイル 52 が配置されている。なお、本実施例ではラジカル発生室 41 を反応室 10 の側方に配置しているが、ラジカル発生室の配置位置はこれに限られるものではない。例えば、反応室の上方に配置してもよく、下方に配置してもよい。あるいは、反応室の内部にラジカル発生室を配置（収容）した構成とすることもできる。

【0027】

このような構成の装置 1 を用いて、例えば以下のようにしてカーボンナノウォールを製造することができる。

すなわち、第二電極 24 の上に基材 5 をセットし、原料導入口 12 から反応室 10 にガス状の原料物質（原料ガス）32 を所定の流量で供給する。また、ラジカル源導入口 42 からラジカル発生室 41 にガス状のラジカル源物質（ラジカル源ガス）36 を所定の流量で供給する。排気口 16 に接続された図示しない真空ポンプを稼働させ、反応室 10 の内圧（原料ガスの分圧とラジカル源ガスの分圧との合計圧力）を 10～1000 mTorr 程度に調整する。

なお、原料ガスおよびラジカル源ガスの好ましい供給量の比は、それらのガスの種類（組成）、目的とするカーボンナノウォールの性状、特性等によって異なり得る。例えば原料ガスとして炭素数 1～3 の hidrocarbon またはフルオロカーボンを使用し、ラジカル源ガスとして水素ガスを使用する場合には、原料ガス／ラジカル源ガスの供給量比（例えば、温度を同程度としたときの流量の比）が 2/98～60/40 の範囲となるように供給することができる。この供給量比を 5/95～50/50 の範囲とすることが好ましく、10/90～30/70 の範囲とすることがより好ましい。

【0028】

そして、電源 28 から例えば 13.56 MHz、5 W～2 KW 程度の RF 電力を入力する。これにより、主として第一電極 22 と第二電極 24 との間で原料ガス 32 をプラズマ化してプラズマ雰囲気 34 を形成する。また、電源 58 から例えば 13.56 MHz、10～1000 W 程度の RF 電力を入力する。これによりラジカル発生室 41 内のラジカル源ガス 36 を分解してラジカル 38 を生成する。生成したラジカル 38 は、ラジカル導入口 14 から反応室 10 に導入され、プラズマ雰囲気 34 中に注入される。これにより、プラズマ雰囲気 34 を構成する原料ガスのプラズマと、その外部から注入されたラジカル 38 とが混在する。このようにして、第二電極 24 上に配置された基板 5 の表面にカーボンナノウォールを成長させることができる。このとき、ヒータ 25 等を用いて基板 5 の温度を 100～800℃程度（より好ましくは 200～600℃程度）に保持しておくことが好ましい。

【0029】

<第2実施例>

この第2実施例は、第1実施例の装置とはラジカル供給手段の構成が異なる例である。以下、第1実施例と同様の機能を果たす部材には同じ符号を付し、重複する説明は省略する。

図2に示すように、本実施例に係る装置2に備えられたラジカル供給手段40は、反応室10の上方にプラズマ生成室46を有する。プラズマ生成室46と反応室10とは、基板5のカーボンナノウォール形成面に対向して設けられた隔壁44によって仕切られている。この隔壁44には、マッチング回路26を介して電源28が接続されている。すなわ

ち、本実施例における隔壁 44 は、第一電極 22 としての機能をも果たすものである。また、この装置 2 は、プラズマ生成室 46 の壁面と隔壁 44 との間に RF 波、VHF 波また UHF 波を印加する高周波印加手段 60 を有する。これによりラジカル源ガス 36 からプラズマ 33 を生成することができる。なお、図 2 に示す高周波印加手段 60 において、符号 62 は交流電源を、符号 63 はバイアス電源を、符号 64 はフィルタをそれぞれ示している。

このプラズマ 33 から生じたイオンは、隔壁 44 で消滅し、中性化してラジカル 38 となる。このとき、適宜隔壁 44 に電界を印加して中性化率を高めることができる。また、中性化ラジカルにエネルギーを与えることもできる。隔壁 44 には多数の貫通孔が分散して設けられている。これらの貫通孔が多数のラジカル導入口 14 となって、反応室 10 にラジカル 38 が導入され、そのまま拡散してプラズマ雰囲気 34 中に注入される。図示するように、これらの導入口 14 は基板 5 の上面（第一電極 22 に対向する面、すなわちカーボンナノウォール形成面）の面方向に広がって配置されている。

このような構成を有する装置 2 によると、反応室 10 内のより広い範囲に、より均一にラジカル 38 を導入することができる。このことによって、基板 5 のより広い範囲（面積）に効率よくカーボンナノウォールを形成することができる。また、面方向の各部で構造（性状、特性等）がより均一化されたカーボンナノウォールを形成することができる。本実施例によると、これらの効果のうちまたは二以上の効果を実現し得る。

【0030】

隔壁 44 は、Pt 等の触媒機能性の高い材質が表面にコーティングされたもの、あるいはそのような材質自体により形成されたものとすることができる。かかる構成の隔壁 44 とプラズマ雰囲気 34 との間に電界を印加する（典型的には、隔壁 44 に負のバイアスを印加する）ことによって、プラズマ雰囲気 34 中のイオンを加速し、隔壁 44 をスパッタリングする。これにより、触媒機能を有する原子（Pt 等）あるいはクラスターをプラズマ雰囲気 34 中に注入することができる。

カーボンナノウォールを形成するプロセスにおいて、プラズマ生成室 46 から注入されるラジカル（典型的には H ラジカル）38、プラズマ雰囲気 34 において発生する少なくとも炭素を含むラジカルおよび／またはイオン、および、上述のように隔壁 44 のスパッタリングにより発生して注入される触媒機能を有する原子またはクラスターを用いる。これにより、得られるカーボンナノウォールの内部および／または表面に、触媒機能を有する原子、クラスターまたは微粒子を堆積させることができる。このようにな原子、クラスターまたは微粒子を具備するカーボンナノウォールは、高い触媒性能を発揮し得ることから、燃料電池の電極材料等として応用することが可能である。

【0031】

なお、図 2 に示す装置 2 は高周波によりラジカル源ガス 36 からプラズマ 33 を生成するように構成されているが、このプラズマ 33 をマイクロ波により生成する構成としてもよい。例えば、図 3 に示す装置 3 のように、プラズマ生成室 46 の上方にマイクロ波 39 を導入する導波路 47 を設ける。そして、スロットアンテナ 49 を用いて石英窓 48 からプラズマ生成室 46 にマイクロ波を導入し、高密度のプラズマ 332 を生成する。このプラズマ 332 をプラズマ生成室 46 内に拡散させ（プラズマ 334）、そこからラジカル 38 を生じさせることができる。なお、図 3 ではプラズマ放電手段 20 の図示を部分的に省略している。また、図 3 に示す隔壁 44 には適宜バイアスを印加することができる。例えば、プラズマ生成室 46 内のプラズマ 334 と隔壁 44 との間、または反応室 10 内のプラズマ雰囲気 34 と隔壁 44 との間へバイアスを印加する。バイアスの向きは適宜可変である。隔壁 44 に負のバイアスを印加し得る構成とすることが好ましい。

【0032】

カーボンナノウォール形成面に向けて広がって設けられたラジカル導入口 14 を有する装置の他の構成例を図 4 に示す。図示するように、この装置 4 に備えられたラジカル供給手段 40 は、ラジカル発生室 41 と、そのラジカル発生室 41 で生成したラジカル 38 が導入されるラジカル拡散室 43 とを有する。このラジカル拡散室 43 は、反応室 10 の外

周に隔壁 44 を介して筒状に設けられている。この隔壁 44 の各部に（すなわち、基材 5 の周方向に広がって）設けられたラジカル導入口 14 から反応室 10 にラジカル 38 を導入することができる。

あるいは、図 5 に示す装置 6 のように、装置 2（図 2 参照）の構成におけるプラズマ生成室 46 を、反応室 10 の上方から外周にかけて連続的に設けてもよい。かかる構成とすることにより、より広範な周囲空間（側方および上方の全体）からラジカル 38 を供給し、プラズマ雰囲気 34 に注入することができる。なお、図 5 では高周波印加手段 60 およびプラズマ放電手段 20 の一部の図示を省略している。これらの装置 4、装置 6（図 4、図 5 参照）は、図 3 に示す装置 3 と同様に、隔壁 44 に適宜バイアスを印加し得る構成とすることができる。装置 6 においては、反応室 10 の上部および周囲のいずれの箇所にも位置する隔壁 44 にバイアスを印加してもよい。

【0033】

<第 3 実施例>

この第 3 実施例は、第 1 実施例の装置にラジカル濃度測定手段を設けた例である。以下、第 1 実施例と同様の機能を果たす部材には同じ符号を付し、重複する説明は省略する。

図 6 に示すように、本実施例に係る装置 7 には、反応室 10 内の C ラジカル（炭素原子）の濃度を測定するラジカル濃度測定手段 70 が設けられている。この測定手段 70 は、炭素原子（炭素ラジカル）に固有の発光線 75（例えば、波長 296.7 nm の発光線）を反応室 10 内に射出する発光線射出手段としての発光線射出器 72 と、その発光線 75 を受光（検出）する受光手段としての受光器 74 とを含む。そして、発光線射出器 72 から射出された発光線 75 が第一電極 22 と第二電極 24 との間を通過して受光器 74 に到達するように構成されている。あるいは、射出器 72 から射出された発光線 75 が反応室 10 内の他の箇所を通過して受光器 74 に到達するように構成してもよい。例えば、図 6 に仮想線で示すように、発光線 75 が第二電極 24 の下方（排気口 16 側）を通過して受光器 74 に至るような構成とすることができる。

【0034】

この炭素原子の発光線 75 は、射出器 72 から受光器 74 に至る間に、これらの間に存在する炭素ラジカル（炭素原子）の濃度に応じて吸収される。したがって、例えば、任意の測定時期に受光器 74 で検出される発光線 75 の強度と、その発光線 75 の経路に炭素ラジカルが実質的に存在しないときに受光器 74 で検出される発光線 75 の強度との違いから、当該測定時期における炭素ラジカルの濃度（密度）を把握することができる。また、発光線 75 の検出強度が例えば製造開始時と同程度に維持されるように製造条件を制御することにより、製造中における炭素ラジカル濃度の変動を抑制することができる。このように炭素ラジカルの濃度をモニタすることにより、反応室 10 内の炭素ラジカルの濃度および／または他の製造条件を、よりの確に調整することができる。例えば、図示しない原料ガス供給量調節機構（例えば電磁弁）に接続された制御回路 76 に、受光器 74 により検出された炭素ラジカル濃度検出信号を送出し、この信号の強度が所定の範囲となるように原料ガス 32 の供給量を調節することができる。このように、反応室内のラジカル濃度に応じて製造条件を調節可能な構成とすることにより、目的に応じた性状および／または特性を有するカーボンナノウォールを、より効率よく製造することができる。例えば、カーボンナノウォールの収率の向上、形状（性状）精度の向上、形状（性状）の再現性の向上、原料ガスおよび／またはラジカル源ガスの使用量の節約、製造条件の制御の容易化等のうち一または二以上の効果を実現することができる。

【0035】

また、装置 7 は、反応室 10 内の H ラジカル（水素原子）の濃度を測定するように構成されたラジカル濃度測定手段 70 を備えた構成とすることができる。この場合には、水素原子（H ラジカル）に固有の発光線 75 を出射する発光線出射器 72 と、その発光線 75 を検出する受光器 74 とを用いる。あるいは、フッ素原子（フッ素ラジカル）に固有の発光線 75 を出射する発光線出射器 72 と、その発光線 75 を検出する受光器 74 とにより、反応室 10 内の F ラジカル（フッ素原子）の濃度を測定するように構成されたラジカル

濃度測定手段 70 を備えた構成としてもよい。また、同様の手法により C_2 ラジカルの濃度を測定するラジカル濃度測定手段 70 を備えた構成としてもよい。このように、測定対象とするラジカルの種類に対応した発光線 75 を出射する発光線出射器 72 と、その発光線 75 を検出する受光器 74 とを有するラジカル濃度測定手段 70 を備えた構成とすることができる。例えば、 C 、 C_2 、 H 、 F 、 CF_3 、 CF_2 および CF のうち少なくとも一種のラジカルの濃度を測定可能な測定手段を備えることができる。これらのうち二種以上を測定可能な複数の測定手段を備えてもよい。

【0036】

なお、水素原子 (H ラジカル) に固有の発光線を出射する発光線出射器と、その発光線を検出する受光器とを有するラジカル濃度測定手段を、ラジカル発生室 41 内の H ラジカルの濃度を測定し得るように設けてもよい。あるいは、このような H ラジカル濃度測定手段を、プラズマ生成室 46 またはラジカル拡散室 43 内の H ラジカルの濃度を測定し得るように設けてもよい。

【0037】

次に、上述した装置 1 を用いてカーボンナノ構造体を作製した実験例、および、得られたカーボンナノ構造体の特性を評価した実験例につき説明する。

<実験例 1>

本実験例では、原料ガス 32 として C_2F_6 を使用した。ラジカル源ガス 36 としては水素ガス (H_2) を使用した。基板 5 としては厚さ約 0.5 mm のシリコン (Si) 基板を用いた。なお、このシリコン基板 5 は触媒 (金属触媒等) を実質的に含まない。

第二電極 24 上にシリコン基板 5 を、その (100) 面が第一電極 22 側に向くようにしてセットした。原料導入口 12 から反応室 10 に C_2F_6 (原料ガス) 32 を供給するとともに、ラジカル源導入口 42 から水素ガス (ラジカル源ガス) 36 を供給した。また、反応室 10 内のガスを排気口 16 から排気した。そして、反応室 10 内における C_2F_6 の分圧が約 20 mTorr、 H_2 の分圧が約 80 mTorr、全圧が約 100 mTorr となるように、原料ガス 32 およびラジカル源ガス 36 の供給量 (流量) ならびに排気条件を調節した。

この条件で原料ガス 32 を供給しながら、電源 28 から第一電極 22 に 13.56 MHz、100 W の RF 電力を入力し、反応室 10 内の原料ガス (C_2F_6) 32 に RF 波を照射した。これにより原料ガス 32 をプラズマ化し、第一電極 22 と第二電極 24 との間にプラズマ雰囲気 34 を形成した。また、上記条件でラジカル源ガス 36 を供給しながら、電源 58 からコイル 52 に 13.56 MHz、50 W の RF 電力を入力し、ラジカル発生室 40 内のラジカル源ガス (H_2) 36 に RF 波を照射した。これにより生成した H ラジカルを、ラジカル導入口 14 から反応室 10 内に導入した。このようにして、シリコン基板 5 の (100) 面にカーボンナノ構造体を成長 (堆積) させた。本実験例では構造体の成長時間を 2 時間とした。その間、必要に応じてヒータ 25 および図示しない冷却装置を用いることにより、基板 5 の温度を約 500 °C に保持した。

【0038】

<実験例 2～4>

実験例 1 の条件から、ラジカル (ここでは H ラジカル) 38 を発生させる条件を変更した。すなわち、電源 58 からコイル 52 への RF 入力電力をそれぞれ 100 W (実験例 2)、200 W (実験例 3)、400 W (実験例 4) とした。その他の点については実験例 1 と同様にして、シリコン基板 5 の (100) 面にカーボンナノ構造体を作製した。

以上の実験条件を表 1 にまとめて示す。なお、「圧力比」とは本装置に供給される原料ガス/ラジカル源ガスの分圧の比 (すなわち供給量の比) を表す。

【0039】

【表 1】

表 1

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4
原料ガス	C_2F_6	C_2F_6	C_2F_6	C_2F_6
ラジカル源ガス	H_2	H_2	H_2	H_2
圧力比(C_2F_6/H_2)	20/80	20/80	20/80	20/80
反応室入力電力	100W	100W	100W	100W
ラジカル発生室入力電力	50W	100W	200W	400W
基板温度	500℃	500℃	500℃	500℃
成長時間	2時間	2時間	2時間	2時間

【0040】

実験例 1～4 により形成された構造体を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。図 7～10 は、実験例 1～4 により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。また、図 11～14 は各構造体を断面から観察した SEM 像、図 15～18 は各構造体をさらに高倍率で観察した SEM 像である。また、図 19 は、実験例 4 に係る構造体を断面から、図 18 よりもさらに高倍率で観察した SEM 像である。図 20 は、実験例 4 に係る構造体を上面から、図 10 よりもさらに高倍率で観察した SEM 像である。

これらの図から判るように、実験例 1～4 によると、いずれも基板 5 の (100) 面に対してほぼ垂直に、二次元のカーボンシート (カーボンナノウォール) が形成されていた。これらの実験例により形成されたカーボンナノウォールの平均厚さ (カーボンシートの平均厚さ) は、いずれも 10～30 nm 程度であった。カーボンナノウォールの形状 (性状) は、H ラジカルを発生させる条件 (電源 58 からコイル 52 への RF 入力電力) によって大きく異なっていた。また、実験例 1～4 の条件では、H ラジカルの発生条件がカーボンナノウォールの高さに及ぼす影響は比較的少なかった。すなわち、これらの実験例により形成されたカーボンナノウォールの平均高さは、いずれも 300 nm 程度であった。これらの観察結果は、H ラジカルの発生量 (反応室 10 に供給される H ラジカルの量) を調節することによって、得られるカーボンナノウォールの形状を制御し得ることを示唆している。

【0041】

< 実験例 5～8 >

実験例 4 において、基板上に構造体を成長させる時間をそれぞれ 0.5 時間 (実験例 5)、1 時間 (実験例 6)、2 時間 (実験例 7)、3 時間 (実験例 8) とした。その他の点については実験例 4 と同様にして、シリコン基板 5 の (100) 面にカーボンナノ構造体を作製した。これらの実験条件を表 2 にまとめて示す。なお、実験例 7 は実験例 4 と実質的に同条件である。

【0042】

【表 2】

表 2

	実験例 5	実験例 6	実験例 7	実験例 8
原料ガス	C_2F_6	C_2F_6	C_2F_6	C_2F_6
ラジカル源ガス	H_2	H_2	H_2	H_2
圧力比(C_2F_6/H_2)	20/80	20/80	20/80	20/80
反応室入力電力	100W	100W	100W	100W
ラジカル発生室入力電力	400W	400W	400W	400W
基板温度	500℃	500℃	500℃	500℃
成長時間	0.5時間	1時間	2時間	3時間

【0043】

実験例 5～7 により形成された構造体を SEM により観察した。図 21～24 は、実験例 5～7 により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。また、図 25～28 は各構造体の断面を観察した SEM 像である。

これらの図から判るように、基板 5 上に形成される構造体の性状は成長時間によって異なる。また、図 25～28 によく示されるように、成長時間が長くなるにしたがって構造体の高さは大きくなる。図 29 に示すように、実験例 5～8 の条件では、成長時間の長さ と構造体の高さとの間にほぼ直線的な関係（比例関係）がみられた。

【0044】

<実験例 9～10>

原料ガス 32 として C_2F_6 （実験例 9）または CH_4 （実験例 10）を用い、その他の点については実験例 4 と同様の条件で、シリコン基板 5 の（100）面にカーボンナノ構造体を作製した。これらの実験条件を表 3 にまとめて示す。なお、実験例 9 は実験例 4 と実質的に同条件である。

【0045】

【表 3】

表 3

	実験例 9	実験例 10
原料ガス	C_2F_6	CH_4
ラジカル源ガス	H_2	H_2
圧力比(C_2F_6/H_2 または CH_4/H_2)	20/80	20/80
反応室入力電力	100W	100W
ラジカル発生室入力電力	400W	400W
基板温度	500℃	500℃
成長時間	2時間	2時間

【0046】

実験例 9 により形成された構造体を上面から観察した SEM 像を図 30 に、実験例 10 により形成された構造体を上面から観察した SEM 像を図 31 にそれぞれ示す。フルオロカーボン（ここでは C_2F_6 ）を原料ガスとして作製した実験例 9 に係るカーボンナノウォール（図 30）は、その壁の平均厚さが約 10～30 nm 程度である。これに対して、ハイドロカーボン（ここでは CH_4 ）を原料ガスとして作製した実験例 10 に係るカーボンナノウォール（図 31）は、その壁の平均厚さが数 nm 程度である。このように、原料ガスとして C_2F_6 を用いた場合には、原料ガスとして CH_4 を用いた場合に比べて明らかに壁の厚いカーボンナノウォールが形成された。 C_2F_6 の量によって壁の厚さを制御

することができる。また、実験例 9 に係るカーボンナノウォールと実験例 1 0 に係るカーボンナノウォールとでは、厚さ以外の点（例えば壁の平坦さ）においても形状が異なっている。これらの観察結果は、原料ガスの種類および／または組成を適切に選択することによって、得られるカーボンナノウォールの性状を制御し得ることを示唆している。

【0 0 4 7】

<実験例 1 1>

実験例 9 により得られたカーボンナノウォールに電圧を印加して電子放出特性を評価した。その結果を図 3 2 に示す。図示するように、電界強度が $5.5 \sim 6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 程度以上になると測定電流が急激に上昇した。この結果は、実験例 9 により得られたカーボンナノウォールが電界放出型電子源（電極）の構成材料等として有用なものとなり得ることを示唆している。また、このようなカーボンナノウォールの表面に Pt 等を被覆させて、高効率の触媒作用を示す構造体とすることができる。このように触媒を備えるカーボンナノウォールは、例えば燃料電池の電極等に応用可能である。

【0 0 4 8】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

例えば、図 1 ～ 6 に示す製造装置等において、第二電極（下部電極）2 4 に高周波（例えば、 400 KHz 、 1.5 MHz 、 13.56 MHz 等）を印加し得る構成とすることができる。かかる構成によると、入射する荷電粒子のエネルギーを制御することが可能である。図 3 3 および図 3 4 は、第二電極 2 4 に高周波を印加する構成の具体例を模式的に示したものである。図 3 3 中の符号 2 4 2 は、例えば 400 KHz 、 1.5 MHz または 13.56 MHz の高周波を発生する交流電源である。また、図 3 4 中の符号 2 4 4 は、例えば 13.56 MHz の高周波を発生する交流電源である。同図中の符号 2 4 6 は、例えば 400 KHz の高周波を発生する交流電源である。これらの電源 2 4 4、2 4 6 の間にはローパスフィルタ 2 4 8 が接続されている。なお、交流電源 2 4 6 に代えて直流電源を用いてもよい。

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

【図面の簡単な説明】

【0 0 4 9】

【図 1】第 1 実施例に係る製造装置を示す模式図である。

【図 2】第 2 実施例に係る製造装置を示す模式図である。

【図 3】第 2 実施例の変形例に係る製造装置を示す模式図である。

【図 4】第 2 実施例の変形例に係る製造装置を示す模式図である。

【図 5】第 2 実施例の変形例に係る製造装置を示す模式図である。

【図 6】第 3 実施例に係る製造装置を示す模式図である。

【図 7】実験例 1（RF 入力電力； 50 W ）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。

【図 8】実験例 2（RF 入力電力； 100 W ）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。

【図 9】実験例 3（RF 入力電力； 200 W ）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。

【図 1 0】実験例 4（RF 入力電力； 400 W ）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。

【図 1 1】実験例 1 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。

【図 1 2】実験例 2 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。

【図 1 3】実験例 3 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。

- 【図 14】 実験例 4 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 15】 実験例 1 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 16】 実験例 2 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 17】 実験例 3 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 18】 実験例 4 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 19】 実験例 4 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 20】 実験例 4 により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。
- 【図 21】 実験例 5（成長時間；0.5 時間）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。
- 【図 22】 実験例 6（成長時間；1 時間）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。
- 【図 23】 実験例 7（成長時間；2 時間）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。
- 【図 24】 実験例 8（成長時間；3 時間）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。
- 【図 25】 実験例 5 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 26】 実験例 6 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 27】 実験例 7 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 28】 実験例 8 により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 29】 構造体の成長速度を示す特性図である。
- 【図 30】 実験例 9（原料ガス； C_2F_6 ）により形成された構造体を上面から観察した SEM 像である。
- 【図 31】 実験例 10（原料ガス； CH_4 ）により形成された構造体の断面を観察した SEM 像である。
- 【図 32】 実験例 9 により形成された構造体の電子放出特性を示す特性図である。
- 【図 33】 第二電極に高周波を印加する構成の一例を示す模式図である。
- 【図 34】 第二電極に高周波を印加する構成の他の例を示す模式図である。

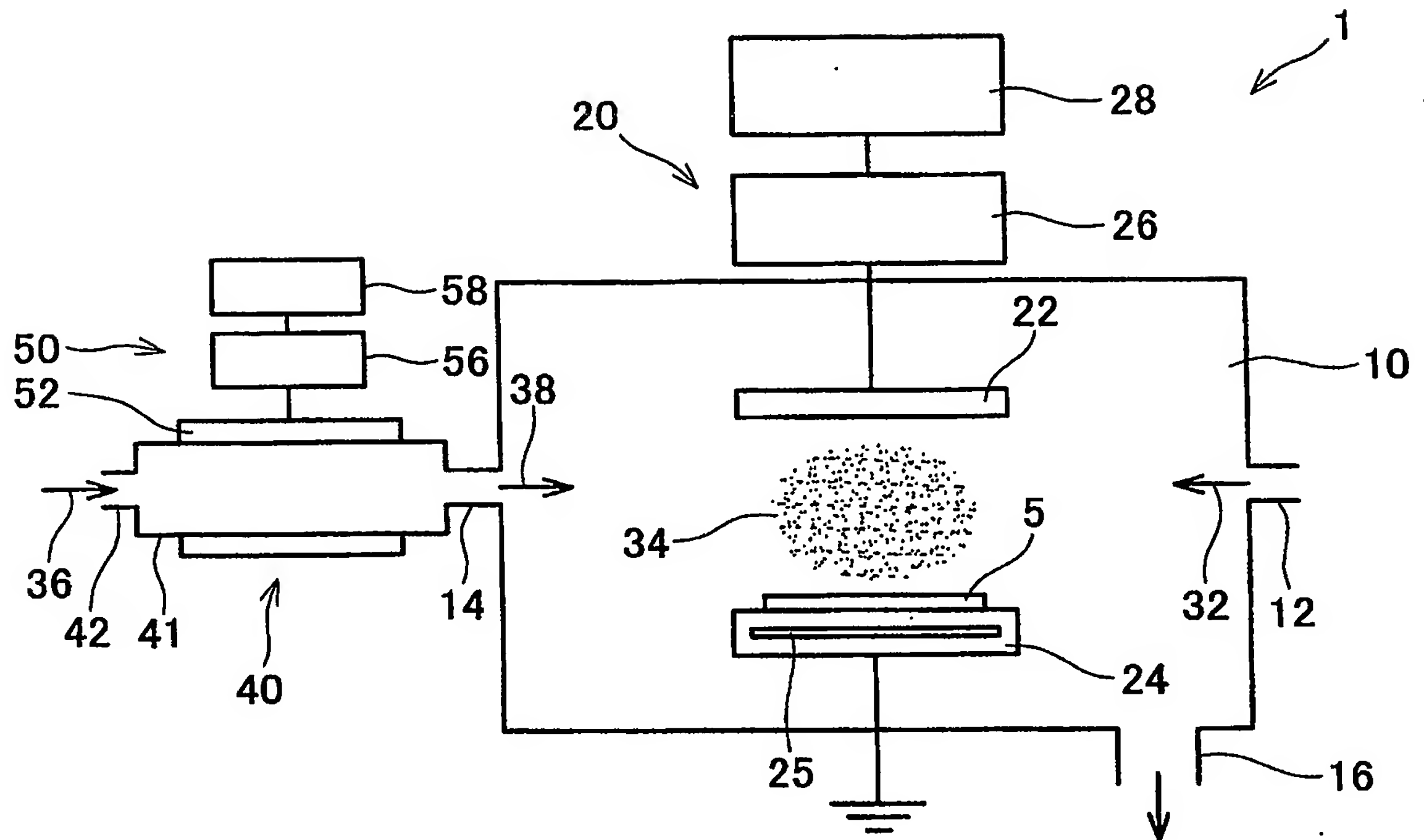
【符号の説明】

【0050】

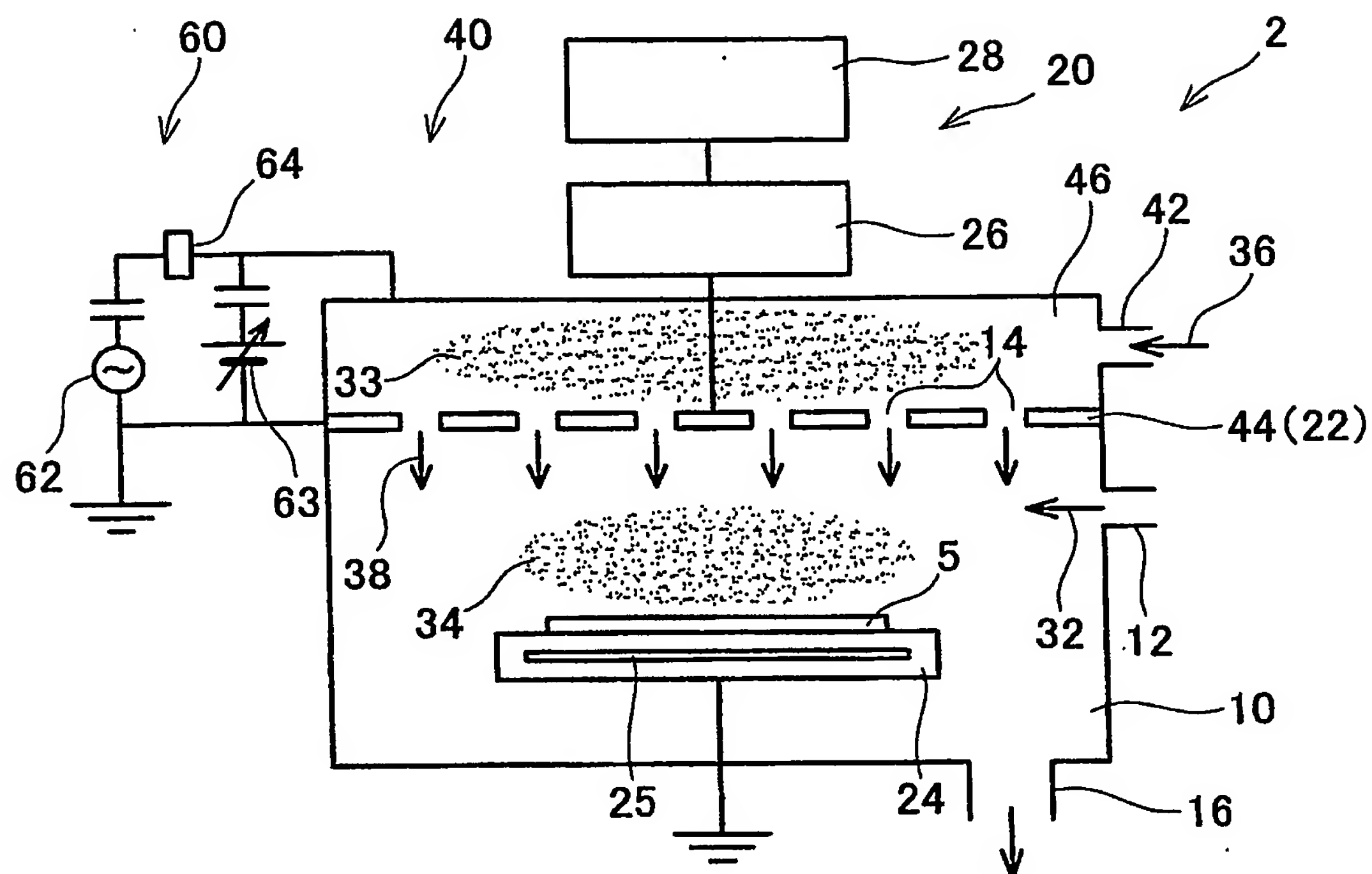
- 1, 2, 3, 4, 6, 7 カーボンナノウォール製造装置
- 5 基板（基材）
- 10 反応室
- 14 ラジカル導入口
- 20 プラズマ放電手段
- 22 第一電極
- 24 第二電極
- 25 ヒータ
- 26 マッチング回路
- 28 電源
- 32 原料ガス（原料物質）
- 34 プラズマ雰囲気
- 36 ラジカル源ガス（ラジカル源物質）
- 38 ラジカル
- 40 ラジカル供給手段
- 41 ラジカル発生室
- 43 ラジカル拡散室
- 44 隔壁
- 50 ラジカル発生手段
- 52 コイル
- 56 マッチング回路

- 5 8 電源
- 7 0 ラジカル濃度測定手段
- 7 2 発光線射出器（発光線射出手段）
- 7 4 受光器（受光手段）
- 7 6 制御回路（制御手段）

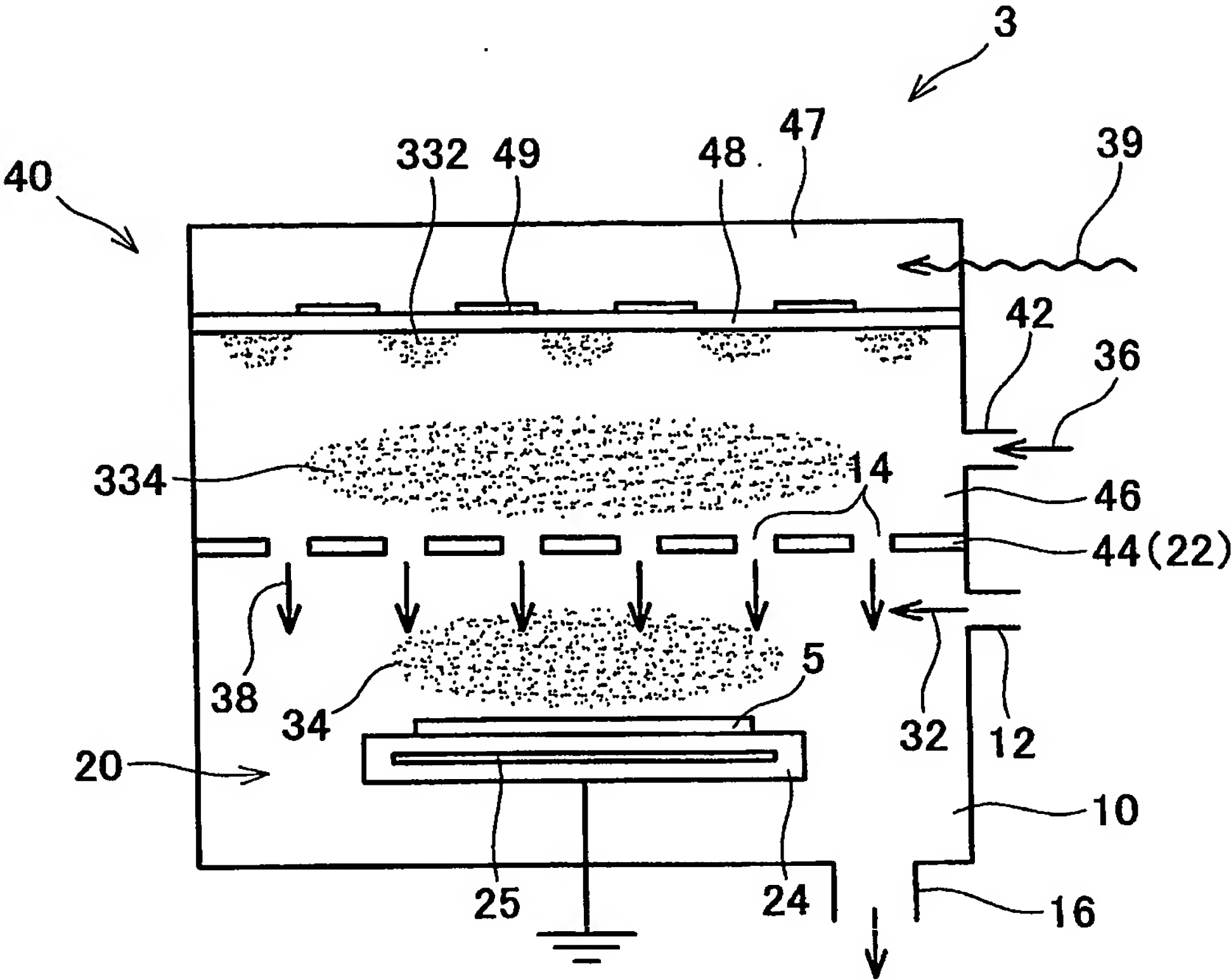
【書類名】 図面
【図 1】



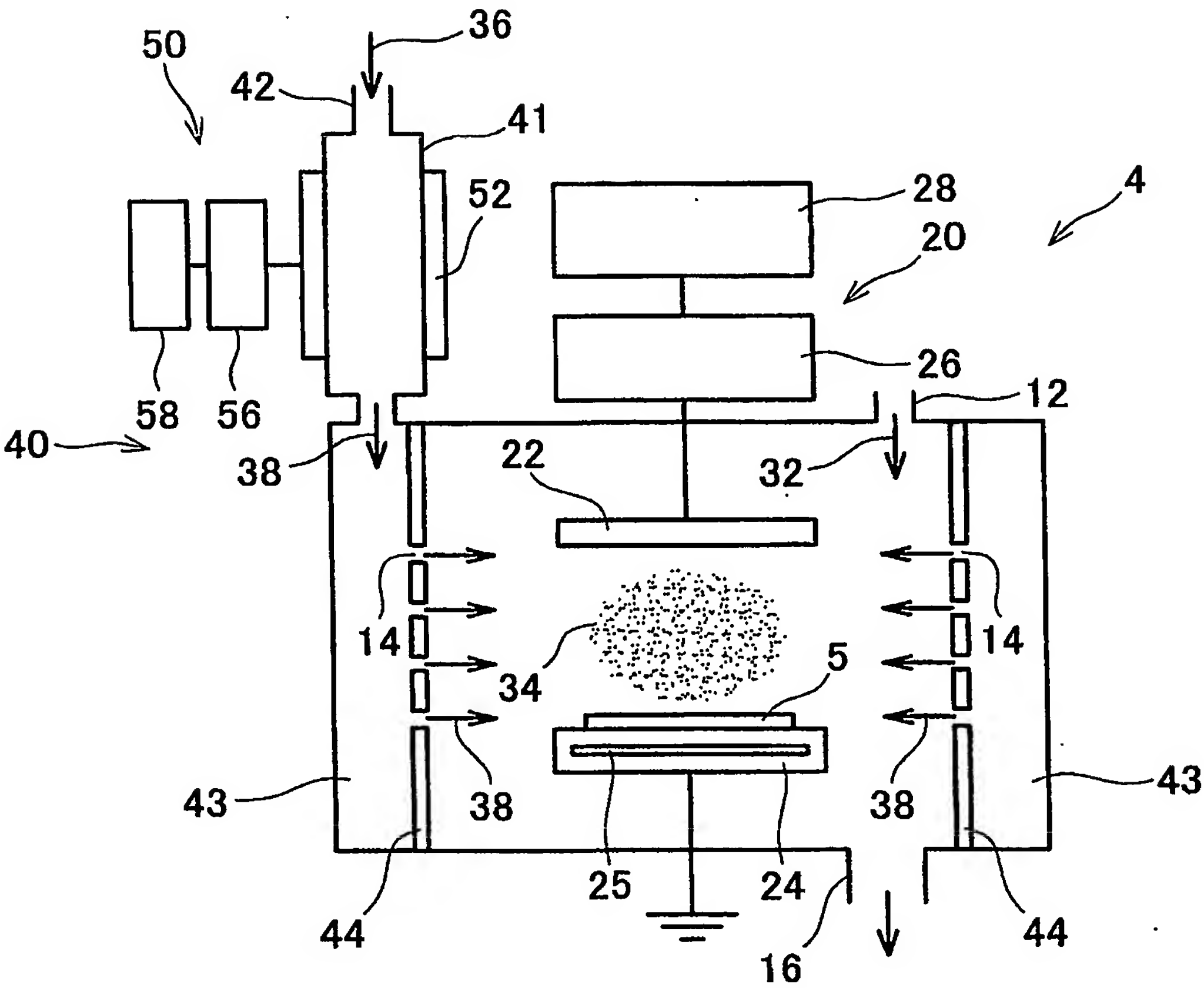
【図 2】



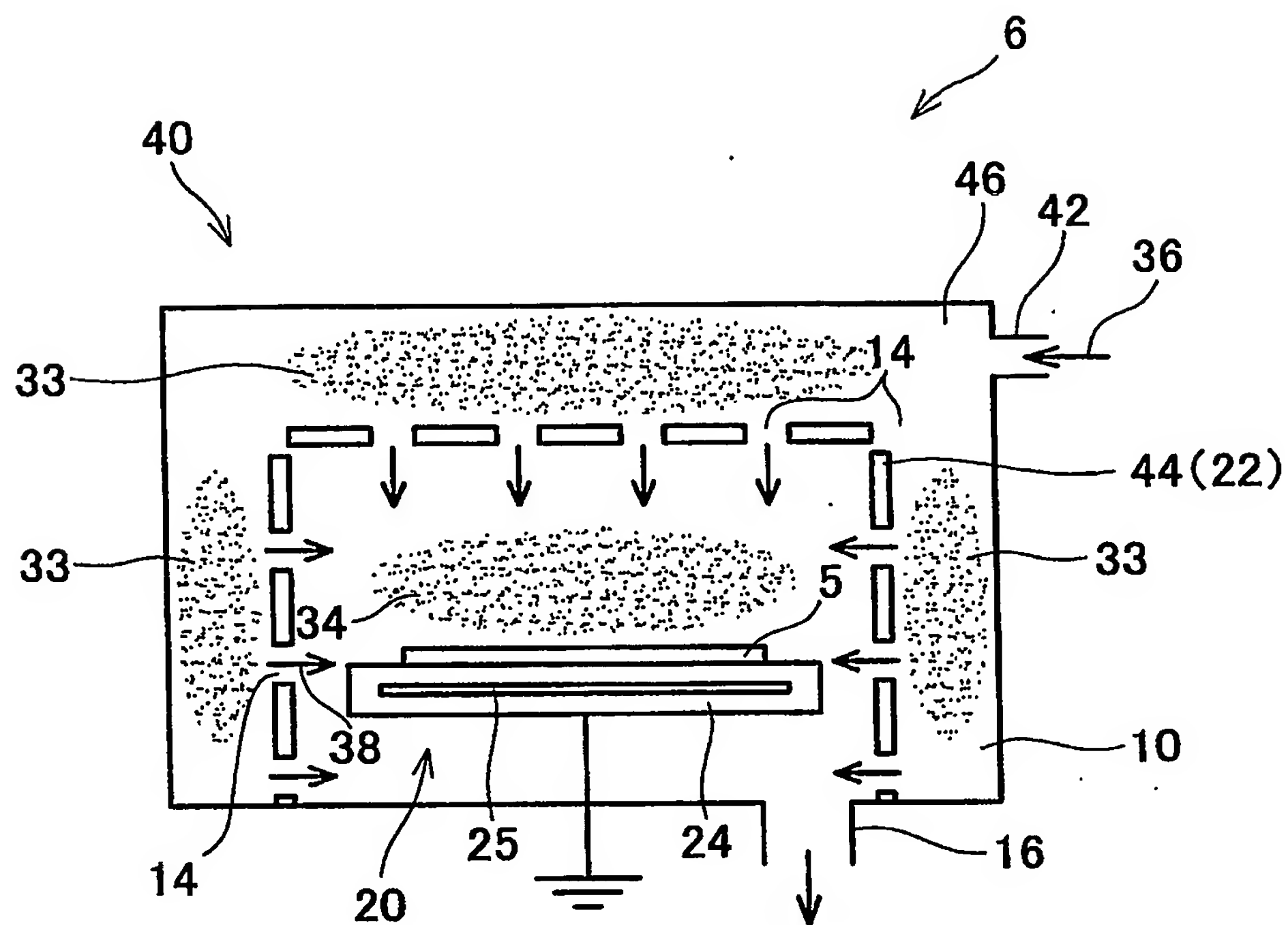
【図 3】



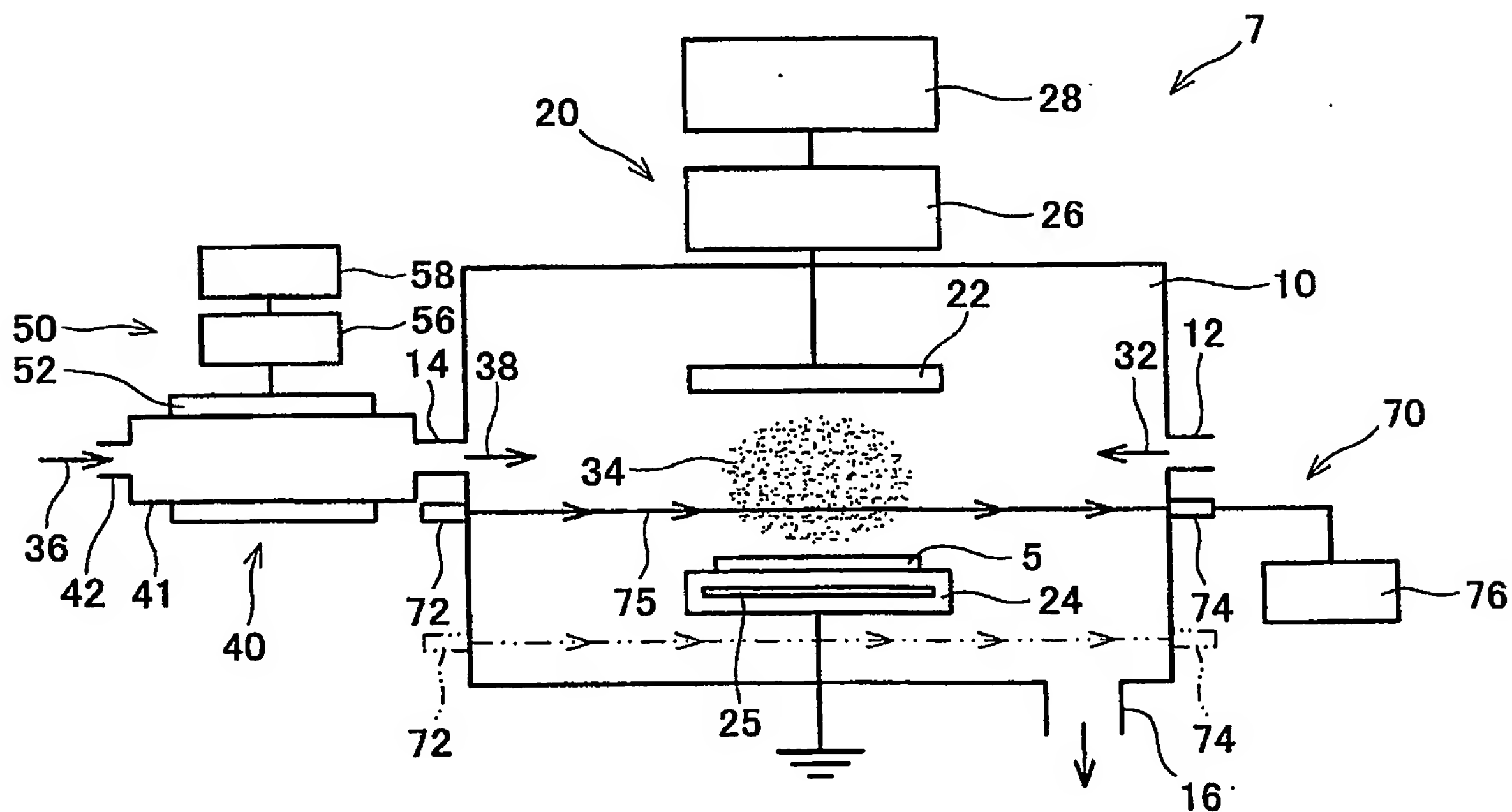
【図 4】



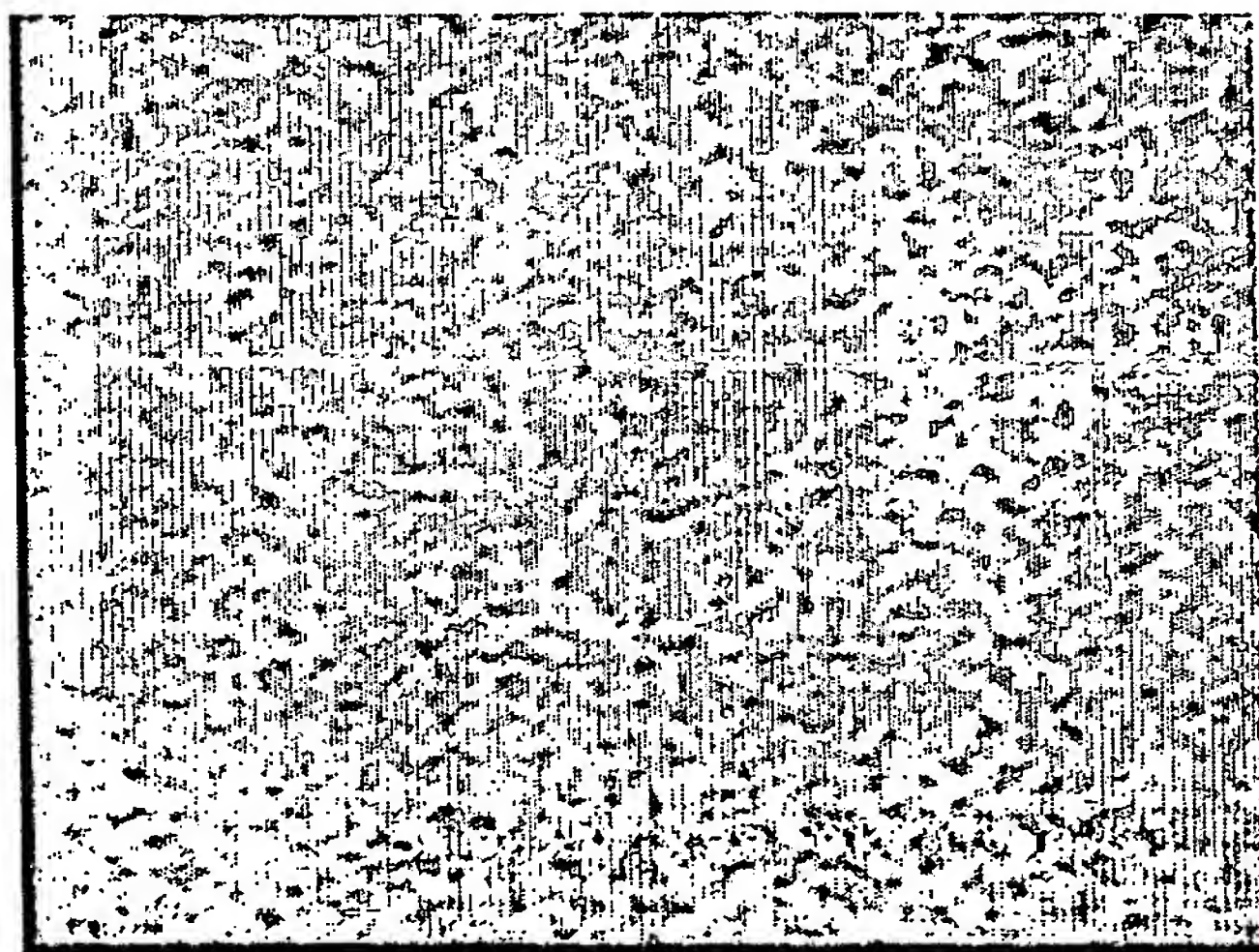
【図 5】



【図 6】

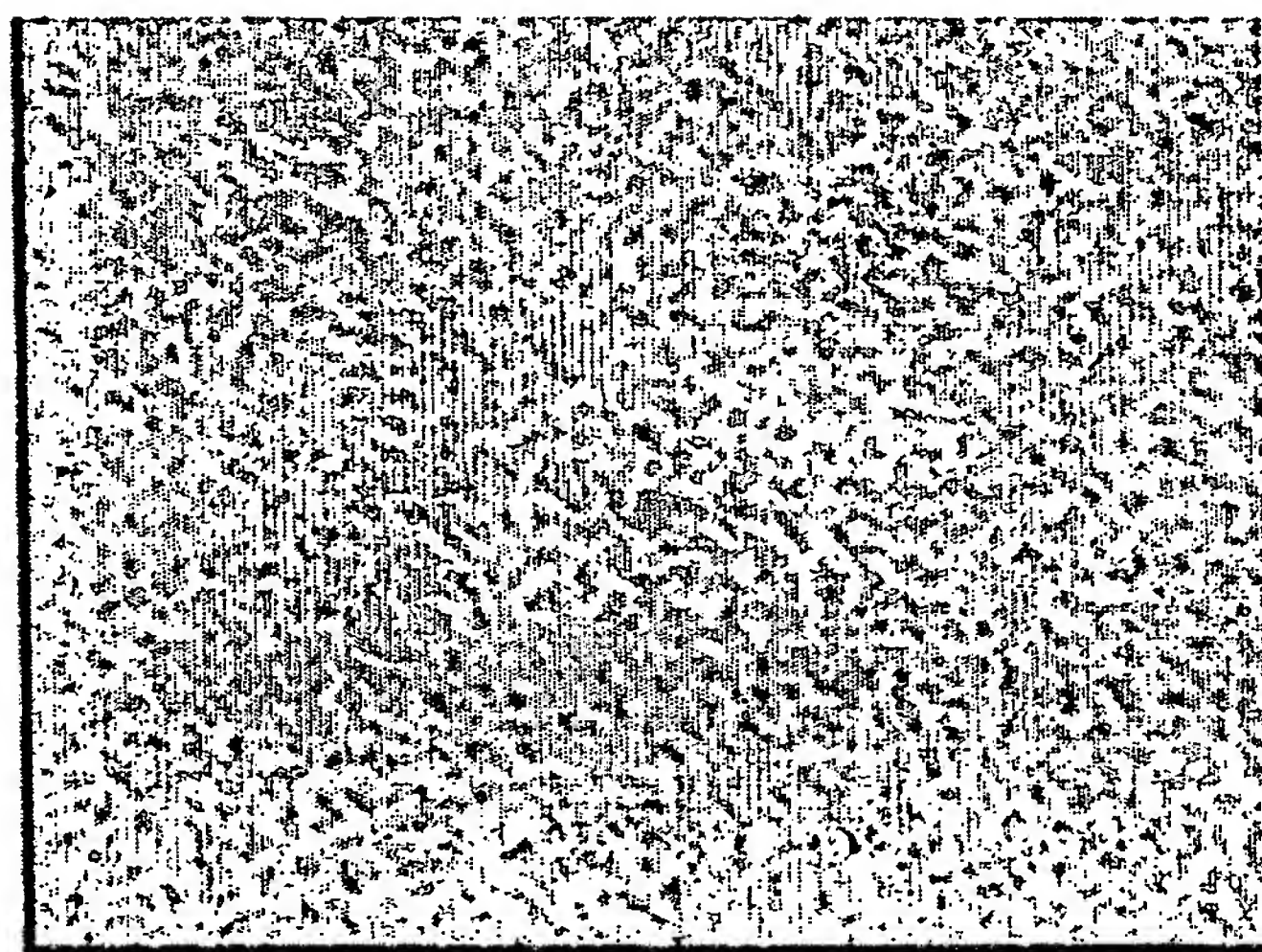


【図 7】



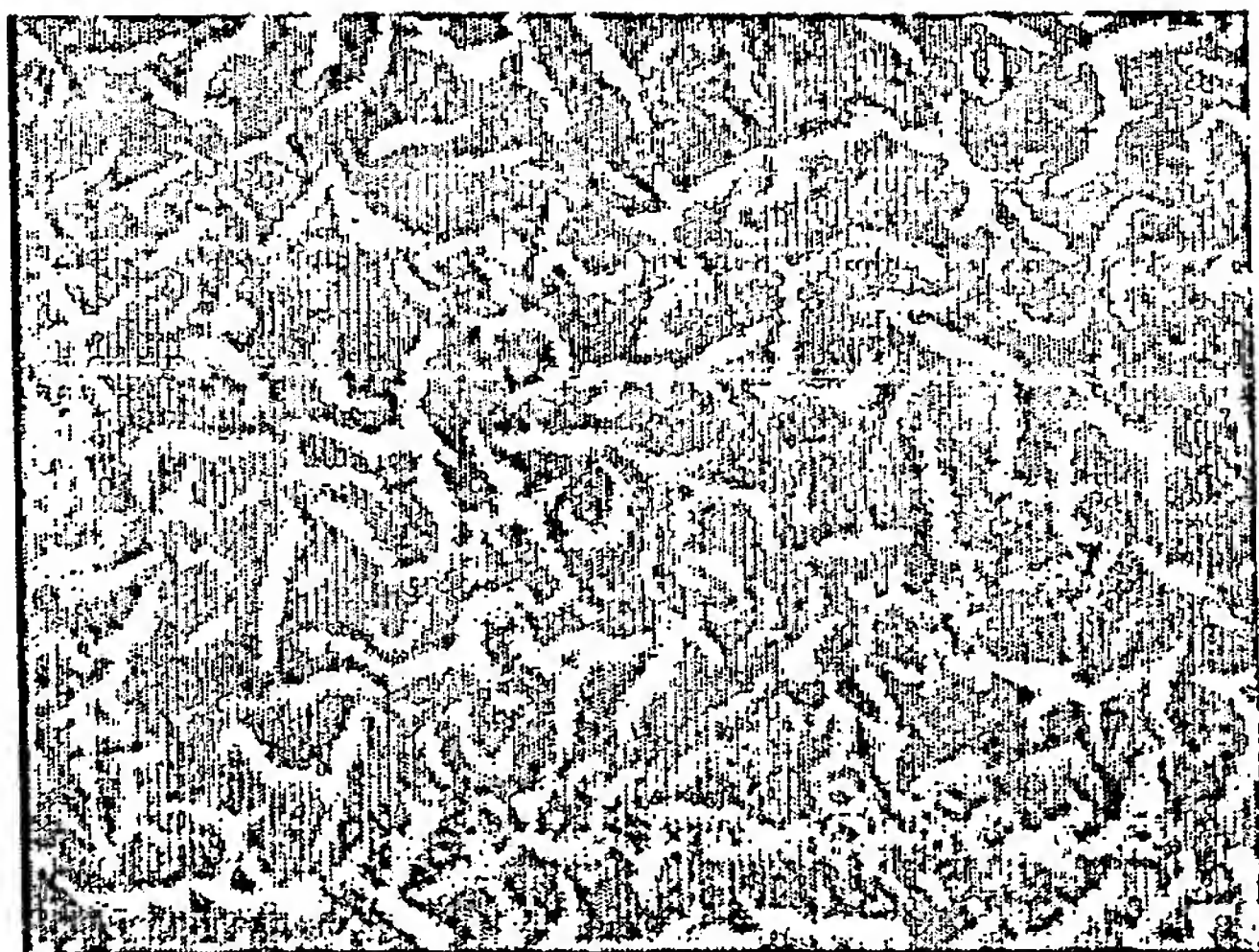
1 μ m

【図 8】



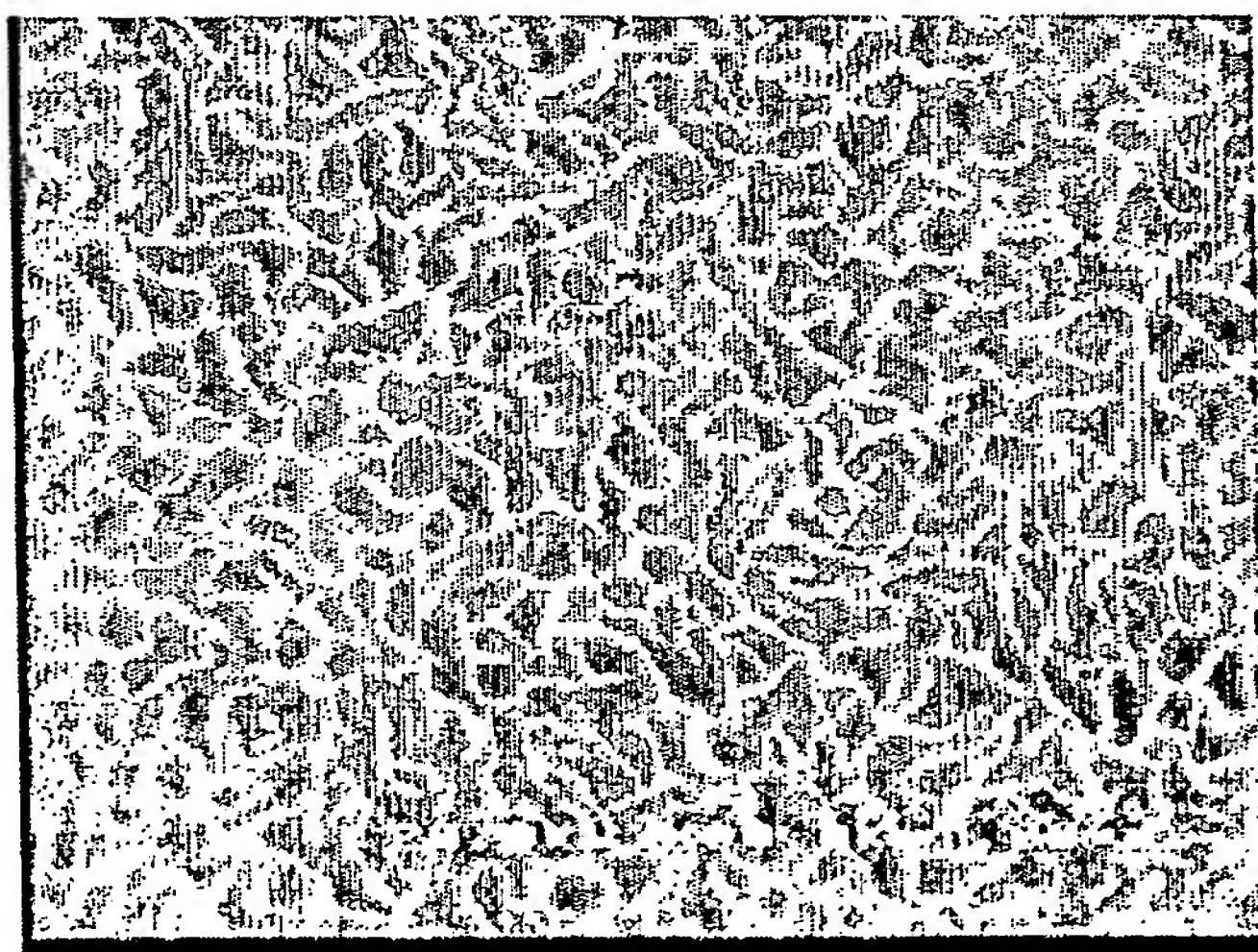
1 μ m

【図 9】



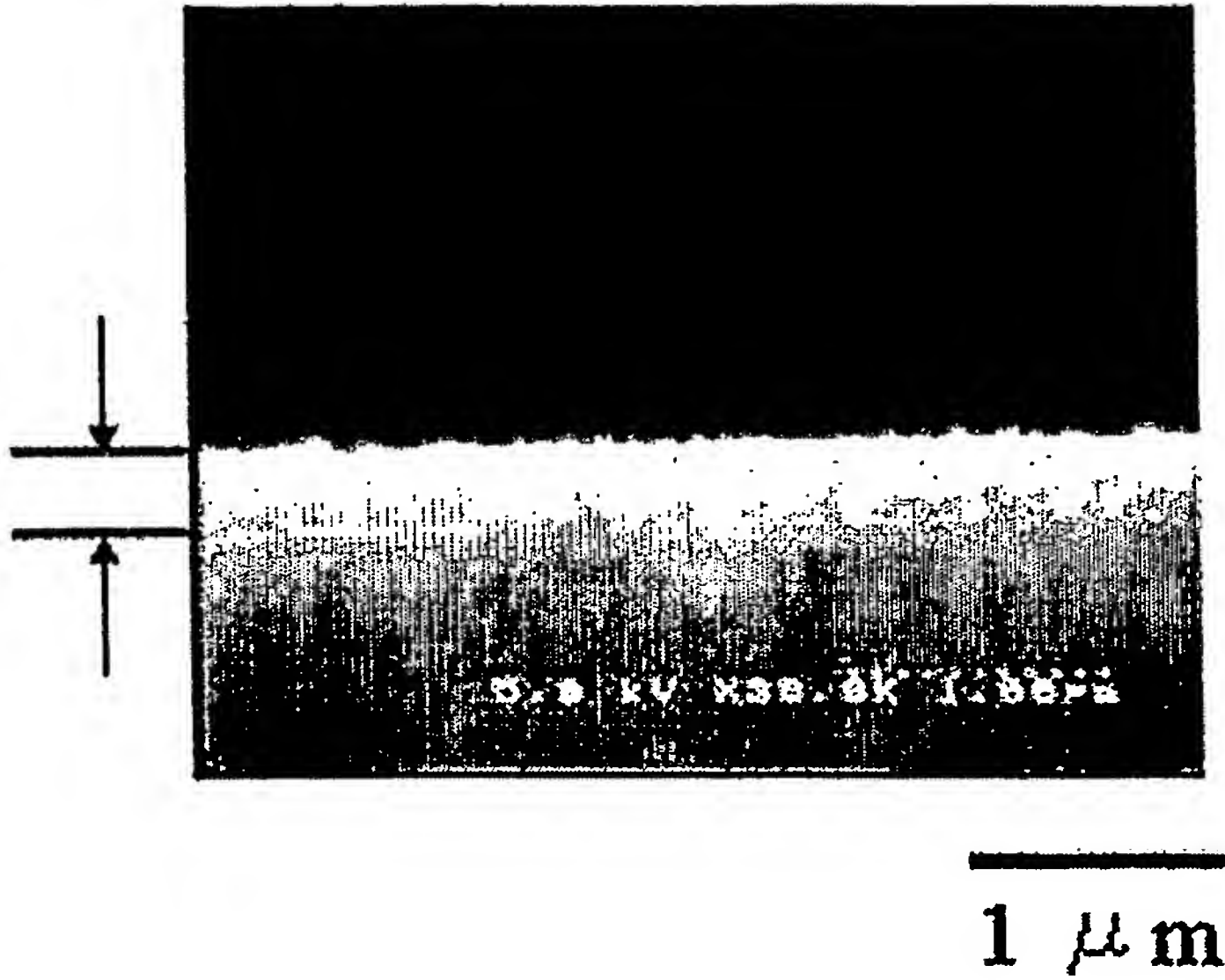
—
1 μ m

【図 10】

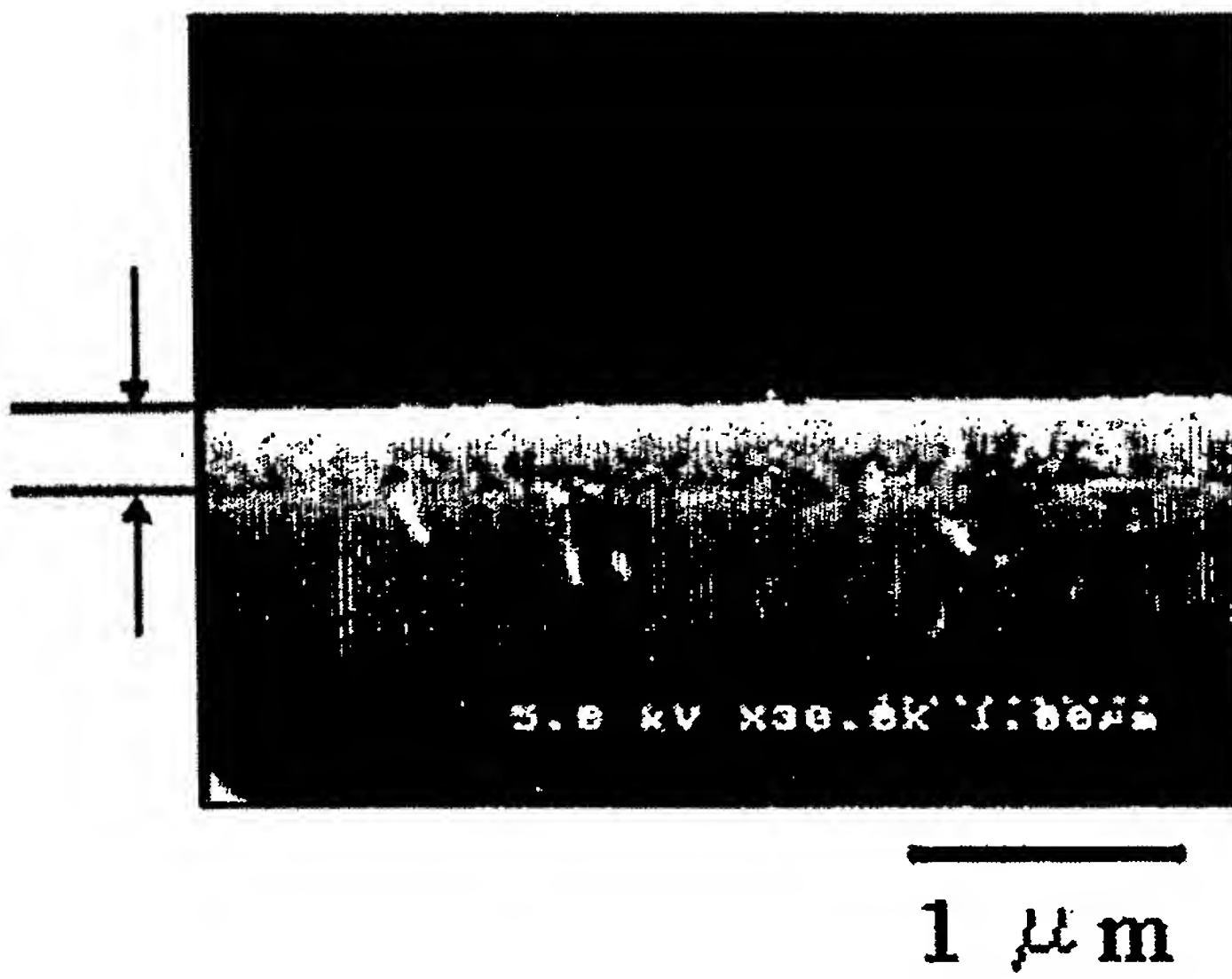


—
1 μ m

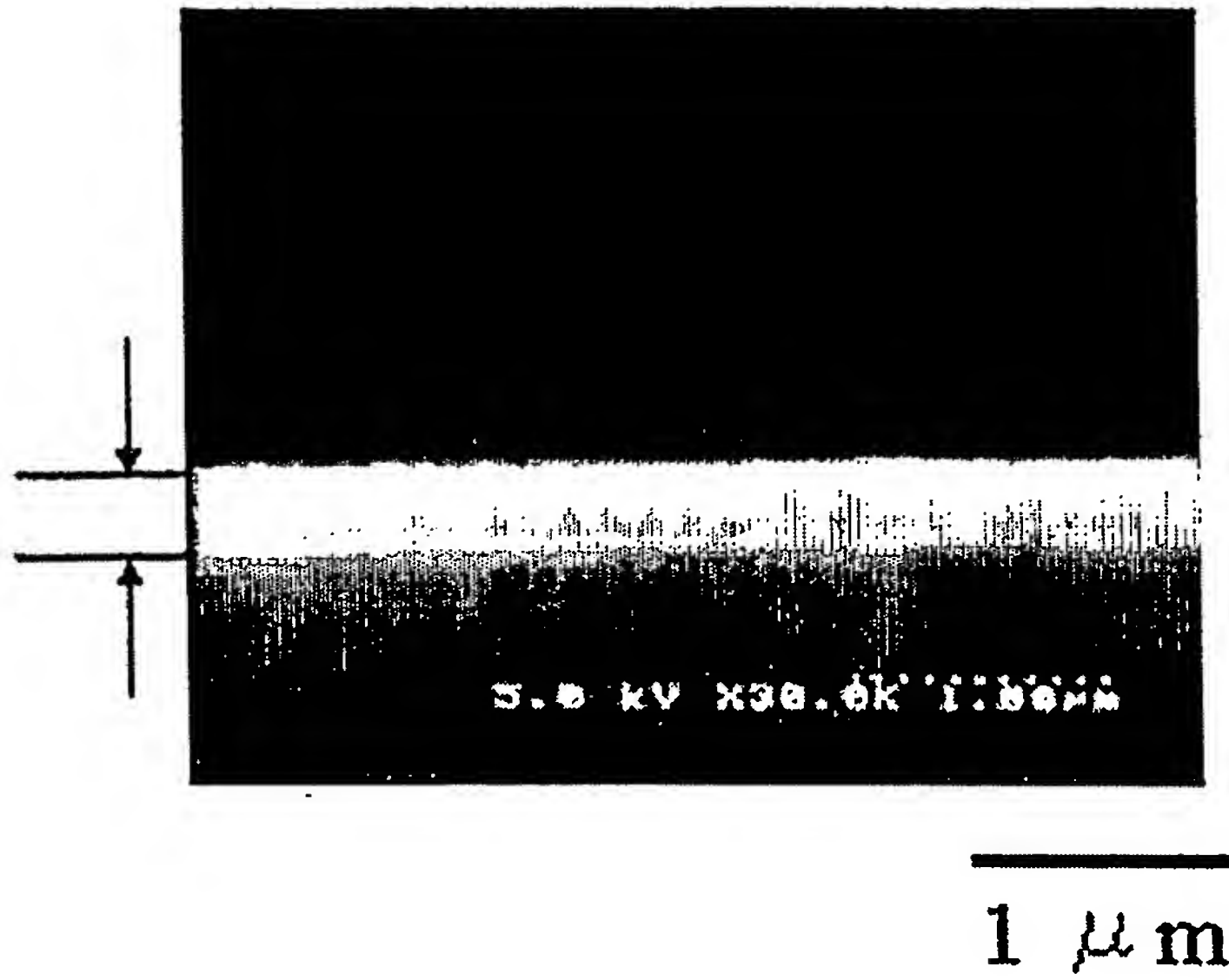
【図 1 1】



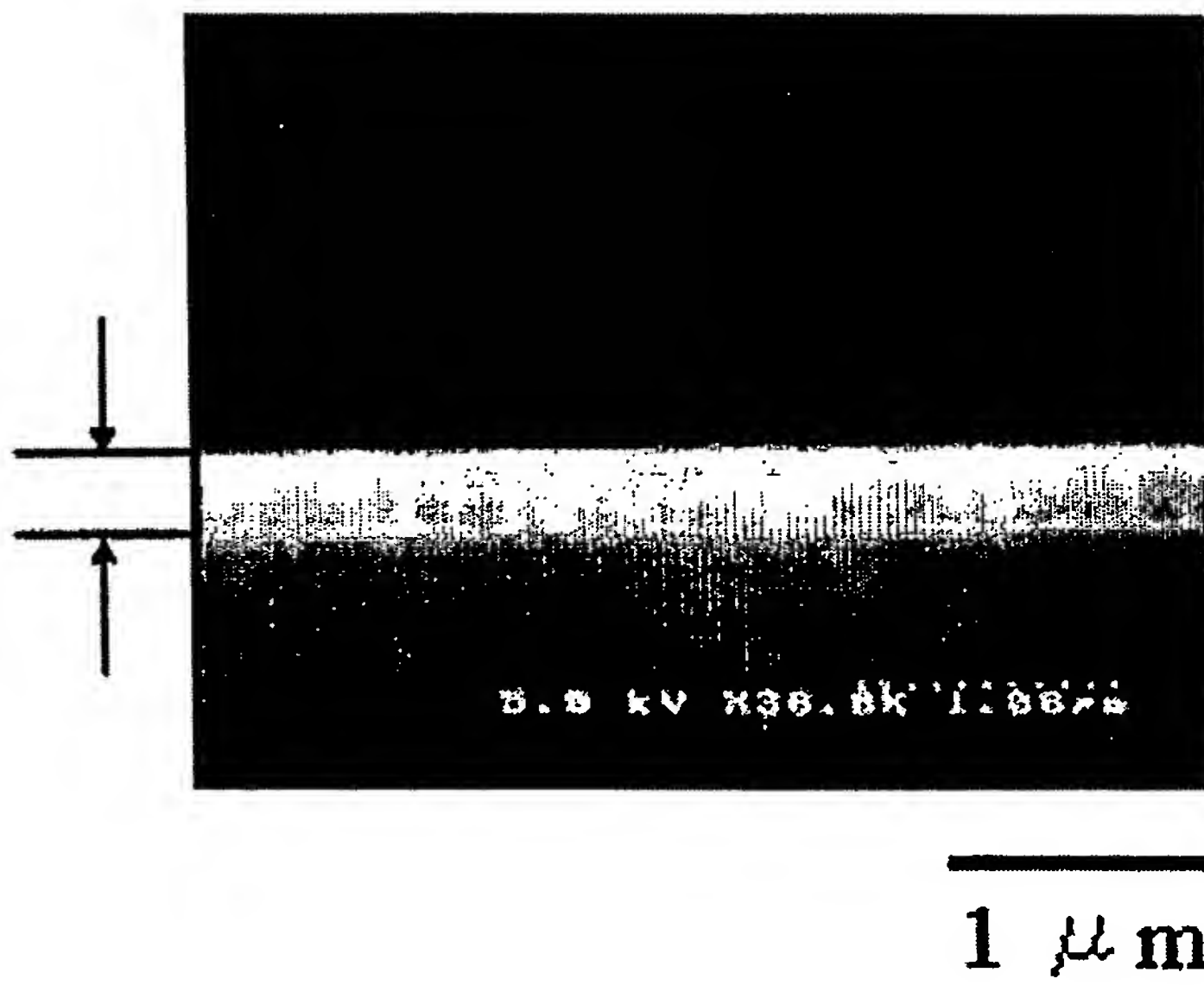
【図 1 2】



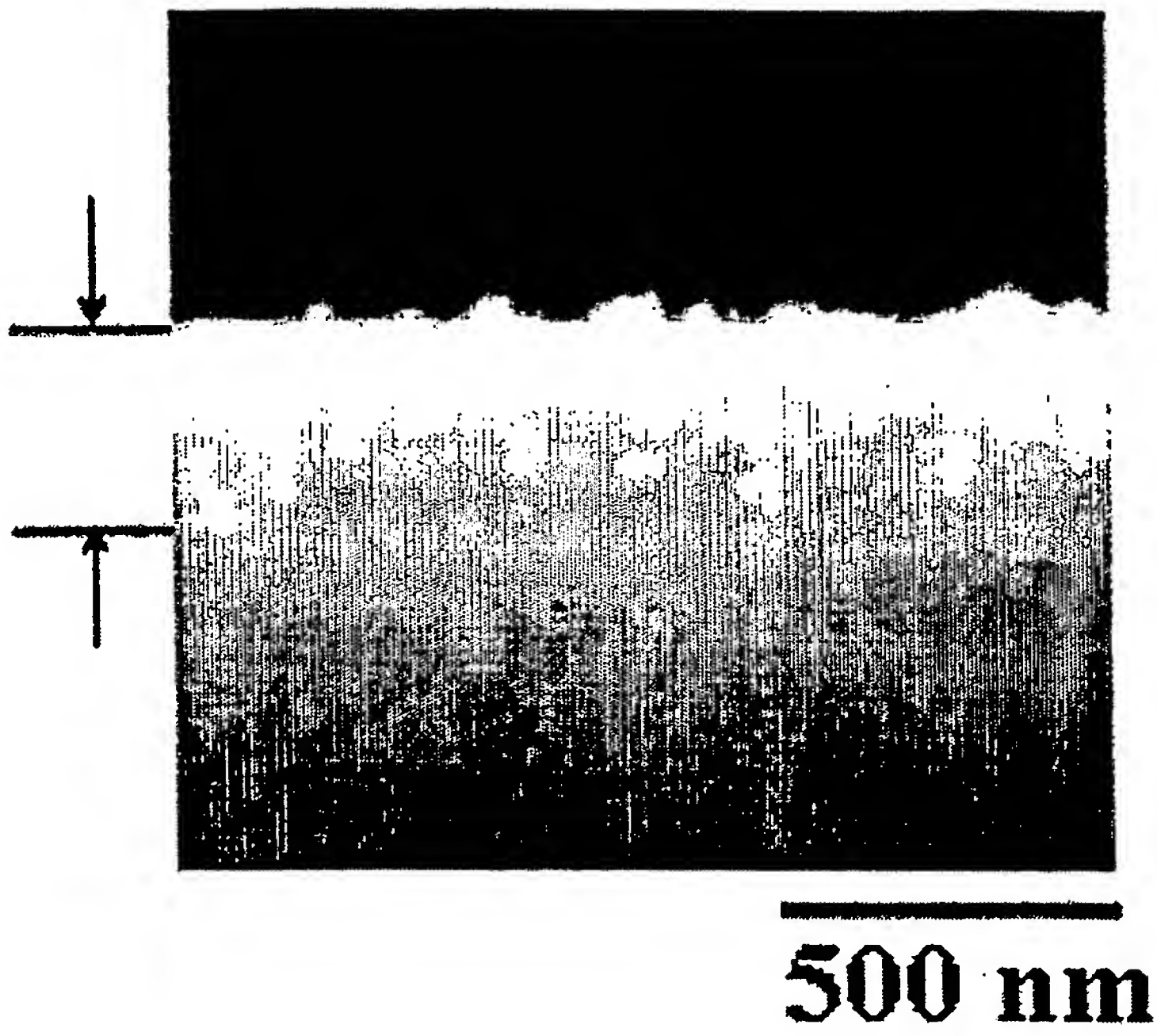
【図 1 3】



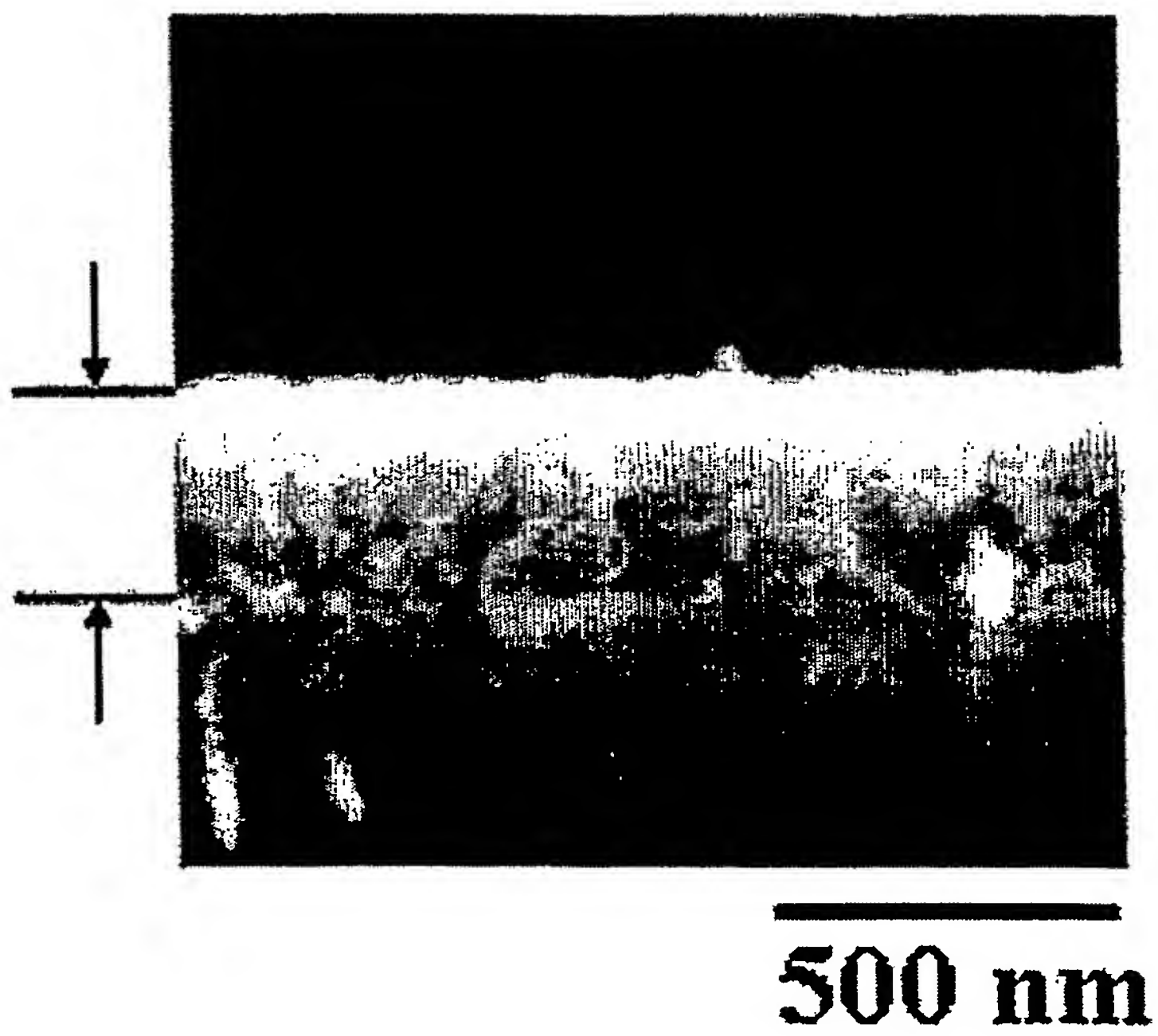
【図 1 4】



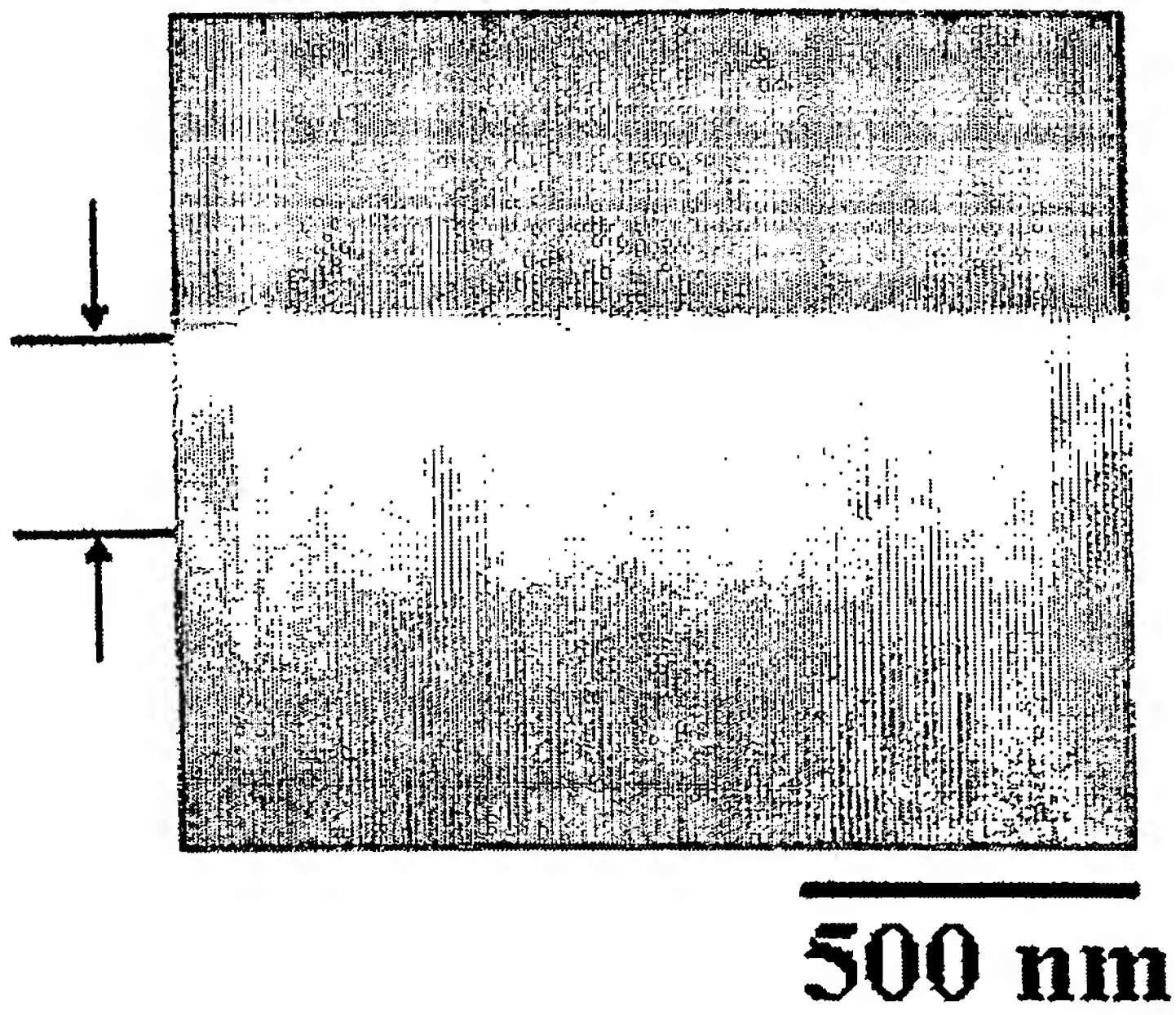
【図 1 5】



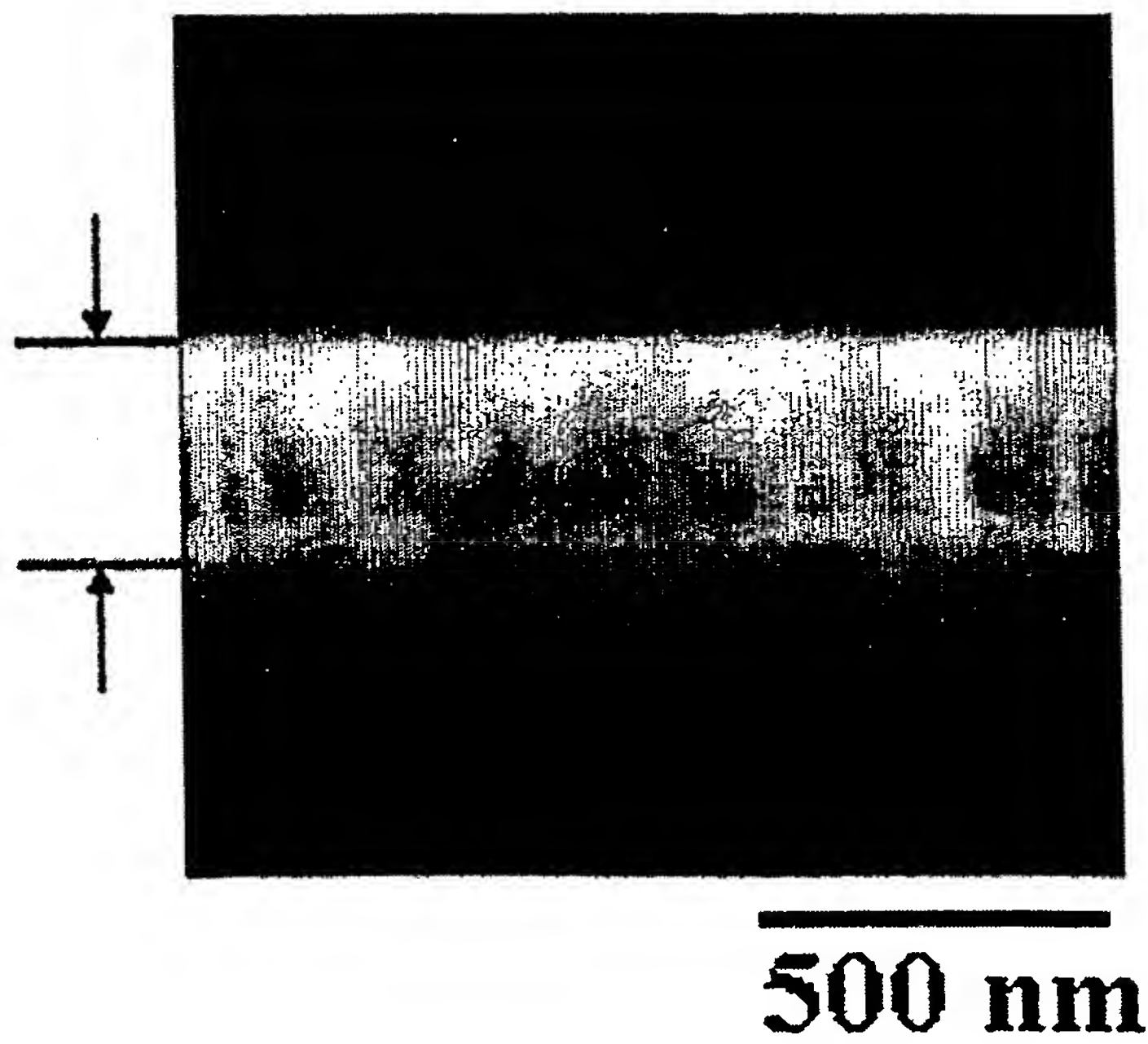
【図 1 6】



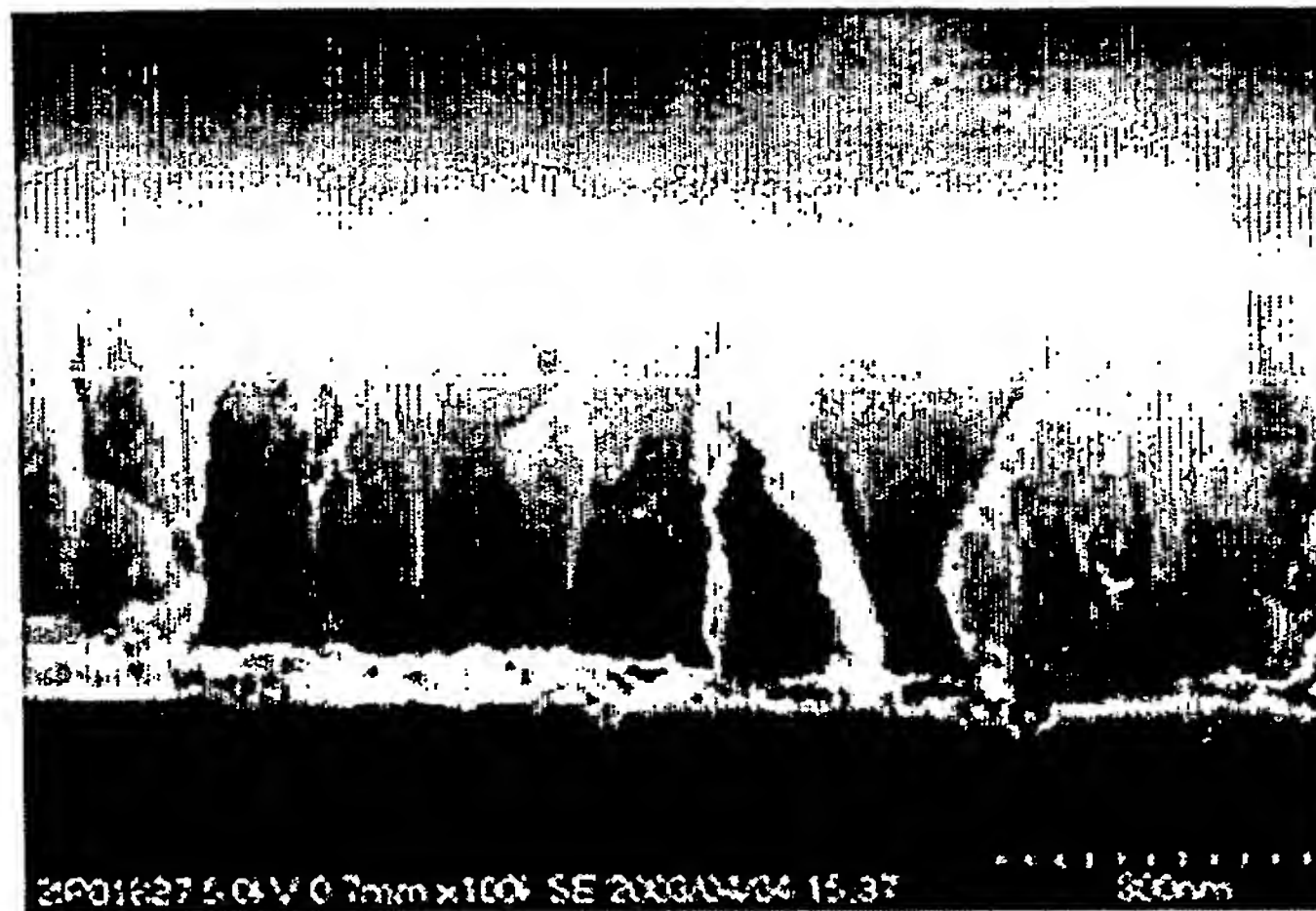
【図 1 7】



【図 1 8】

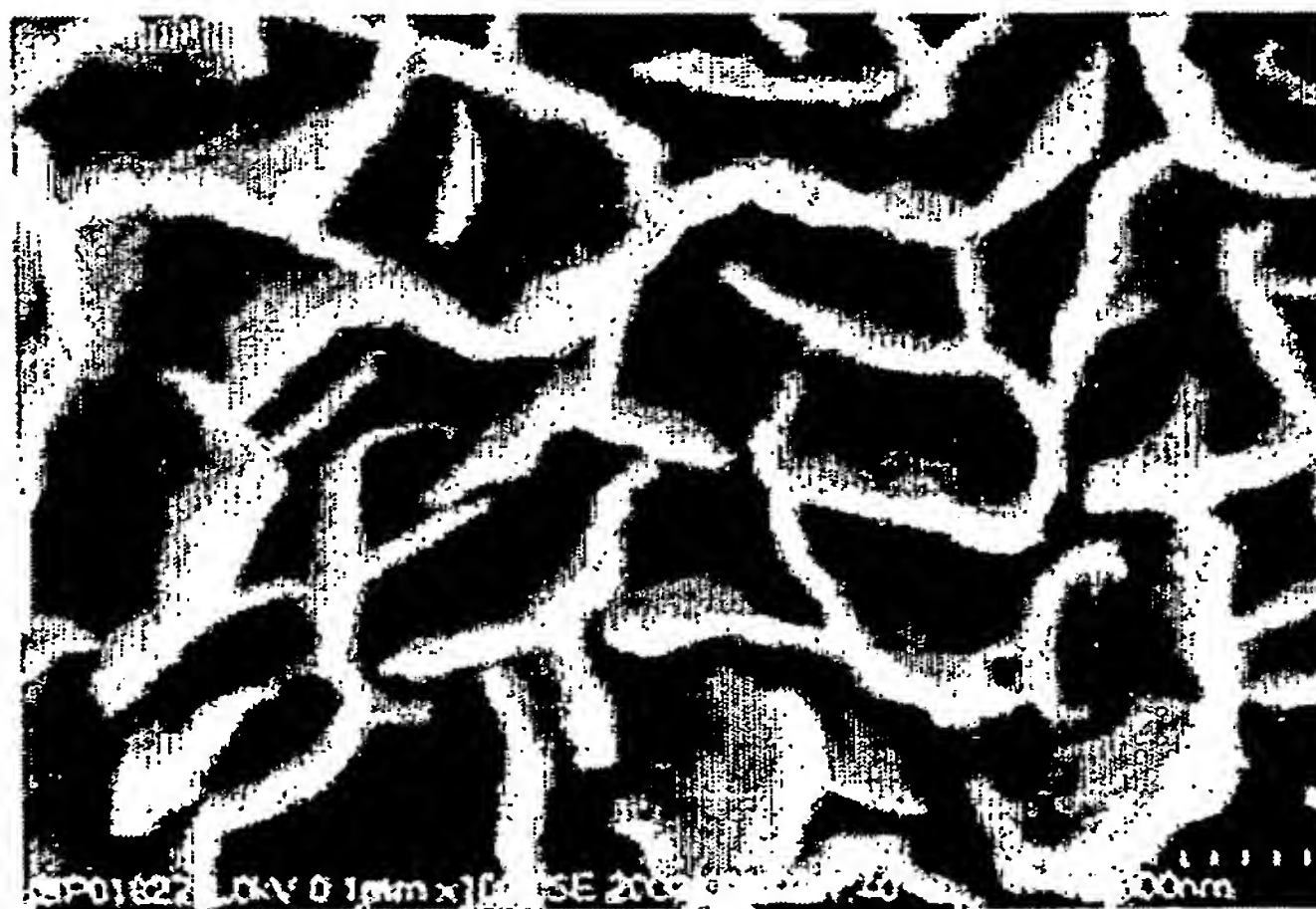


【図 19】



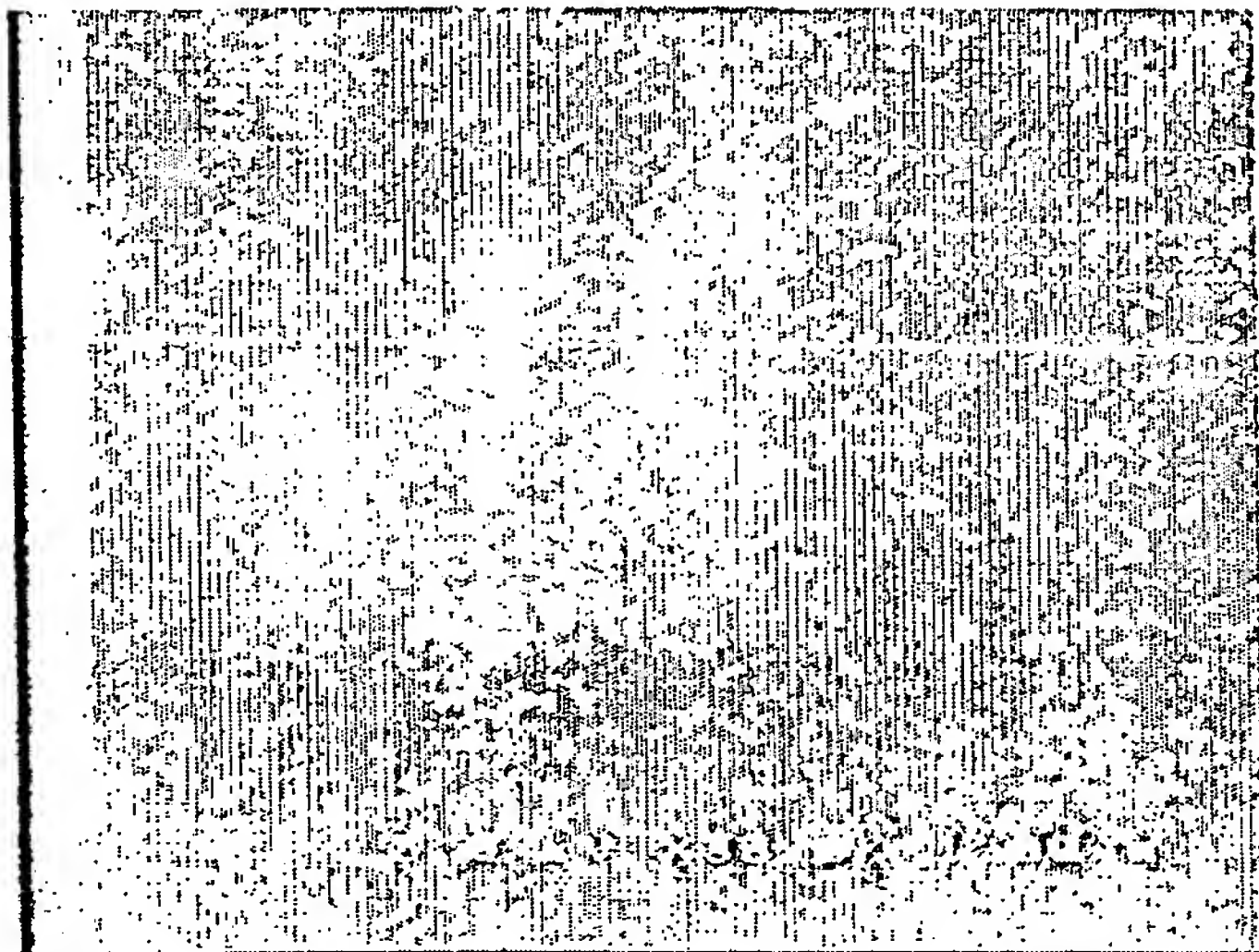
300 nm

【図 20】



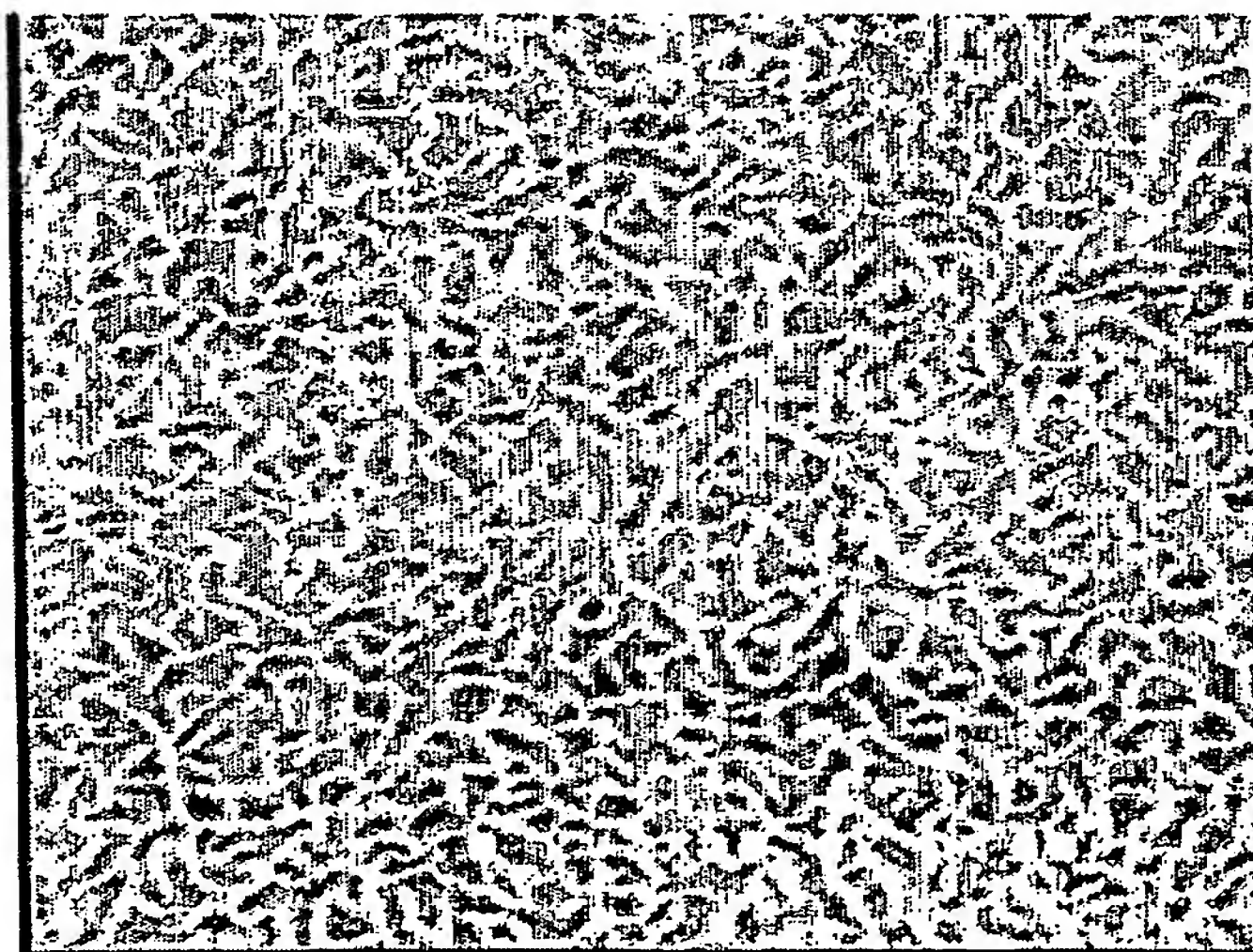
300 nm

【図 2 1】



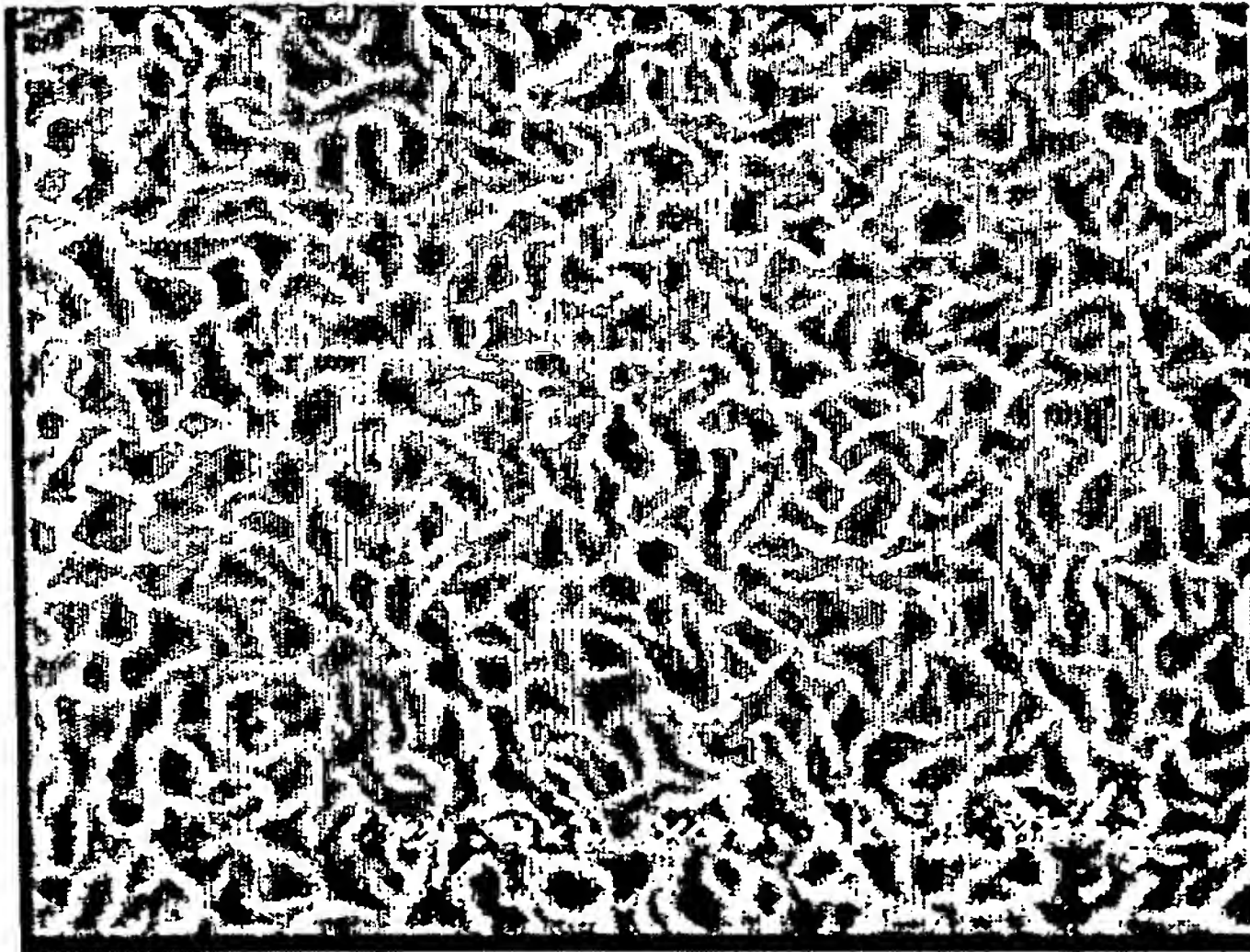
—
1 μ m

【図 2 2】



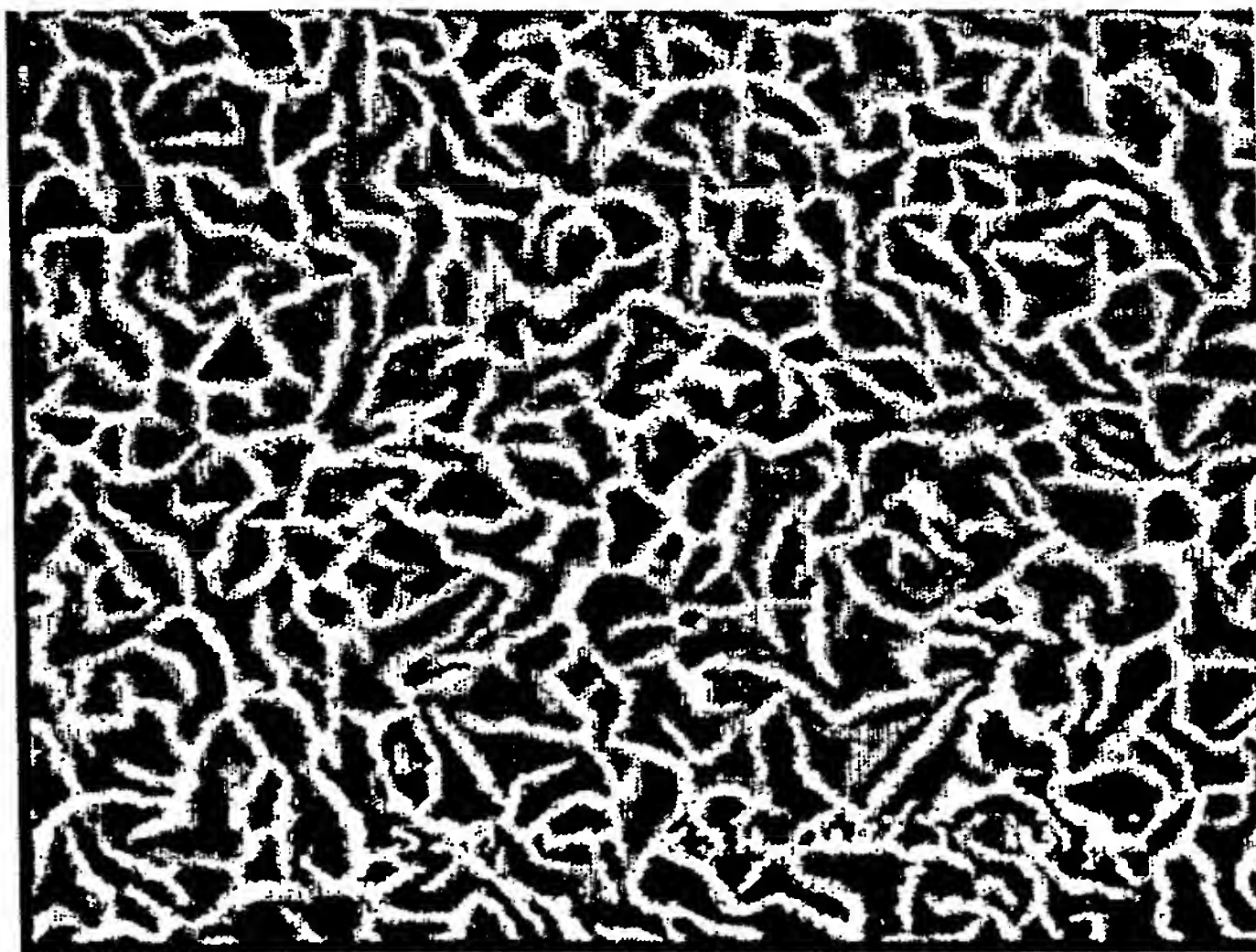
—
1 μ m

【図 2 3】



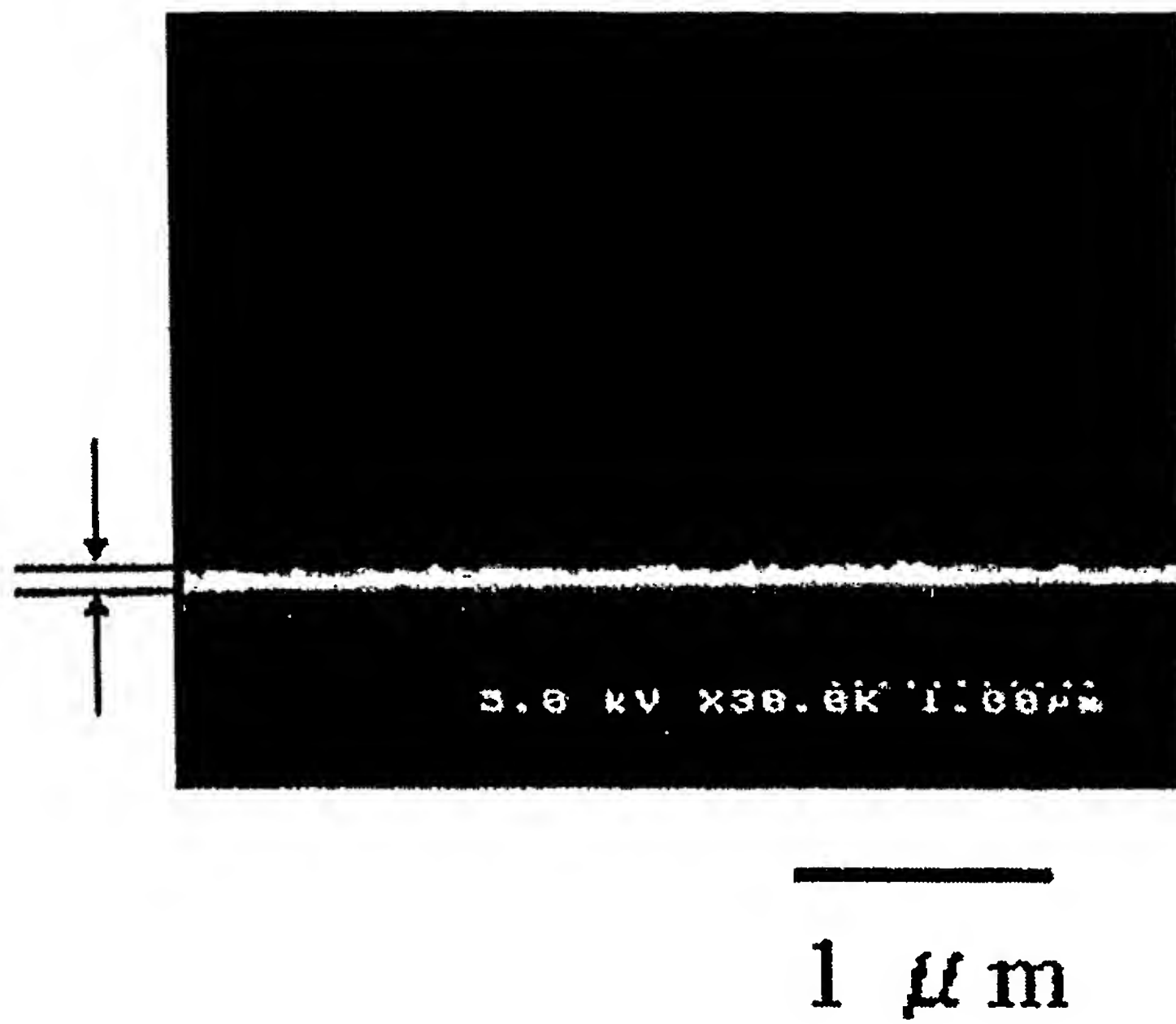
—
1 μ m

【図 2 4】

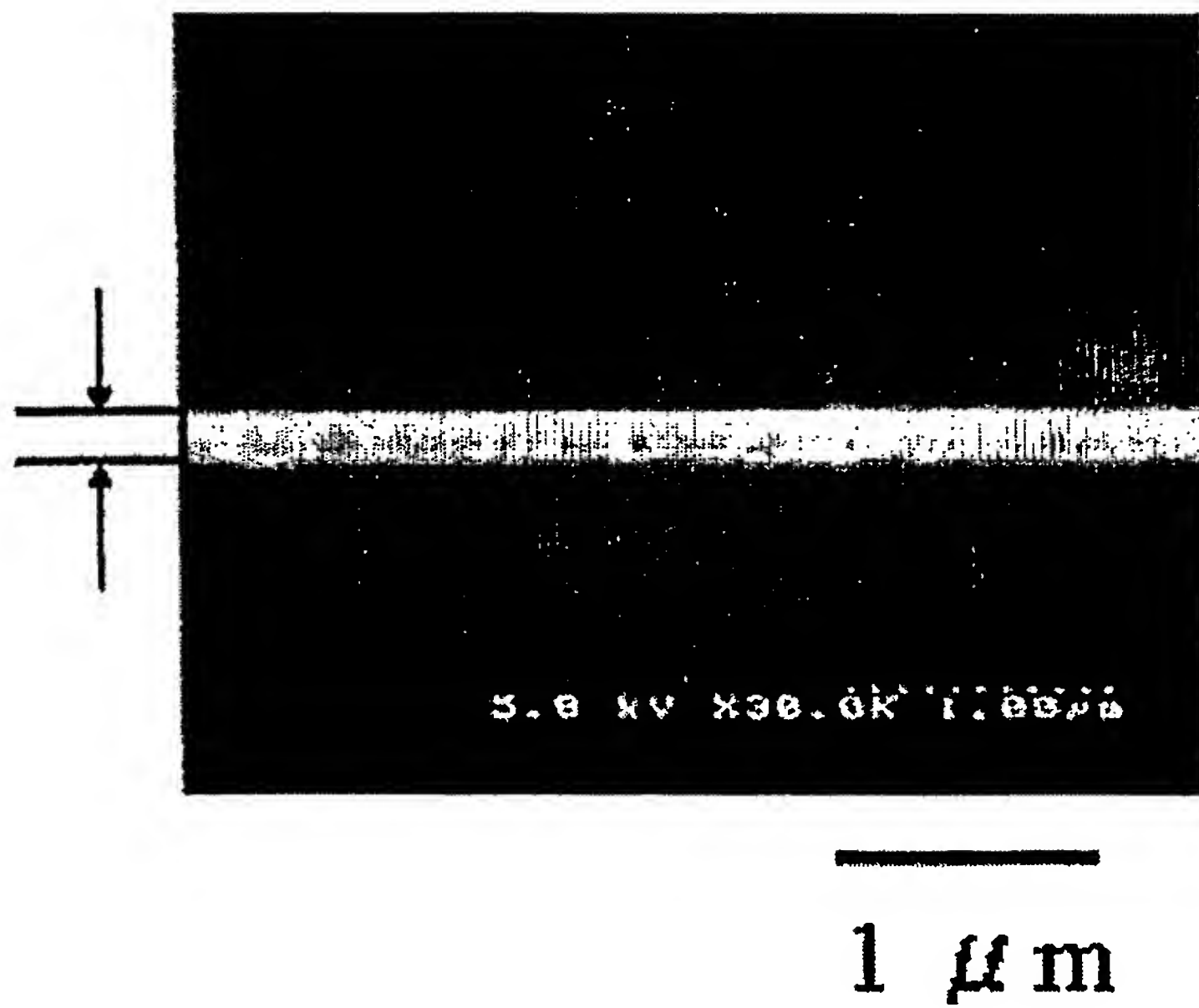


—
1 μ m

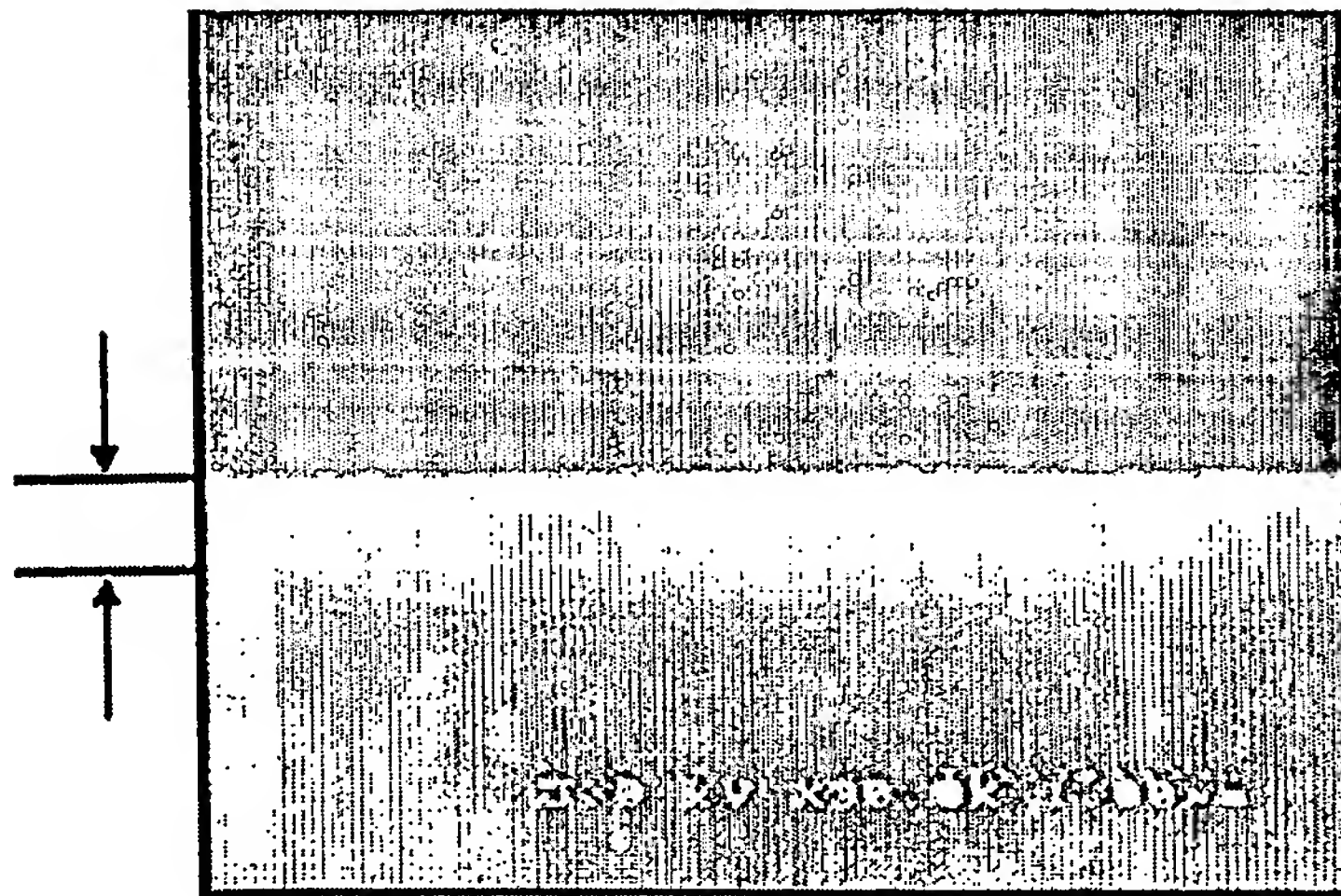
【図 2 5】



【図 2 6】

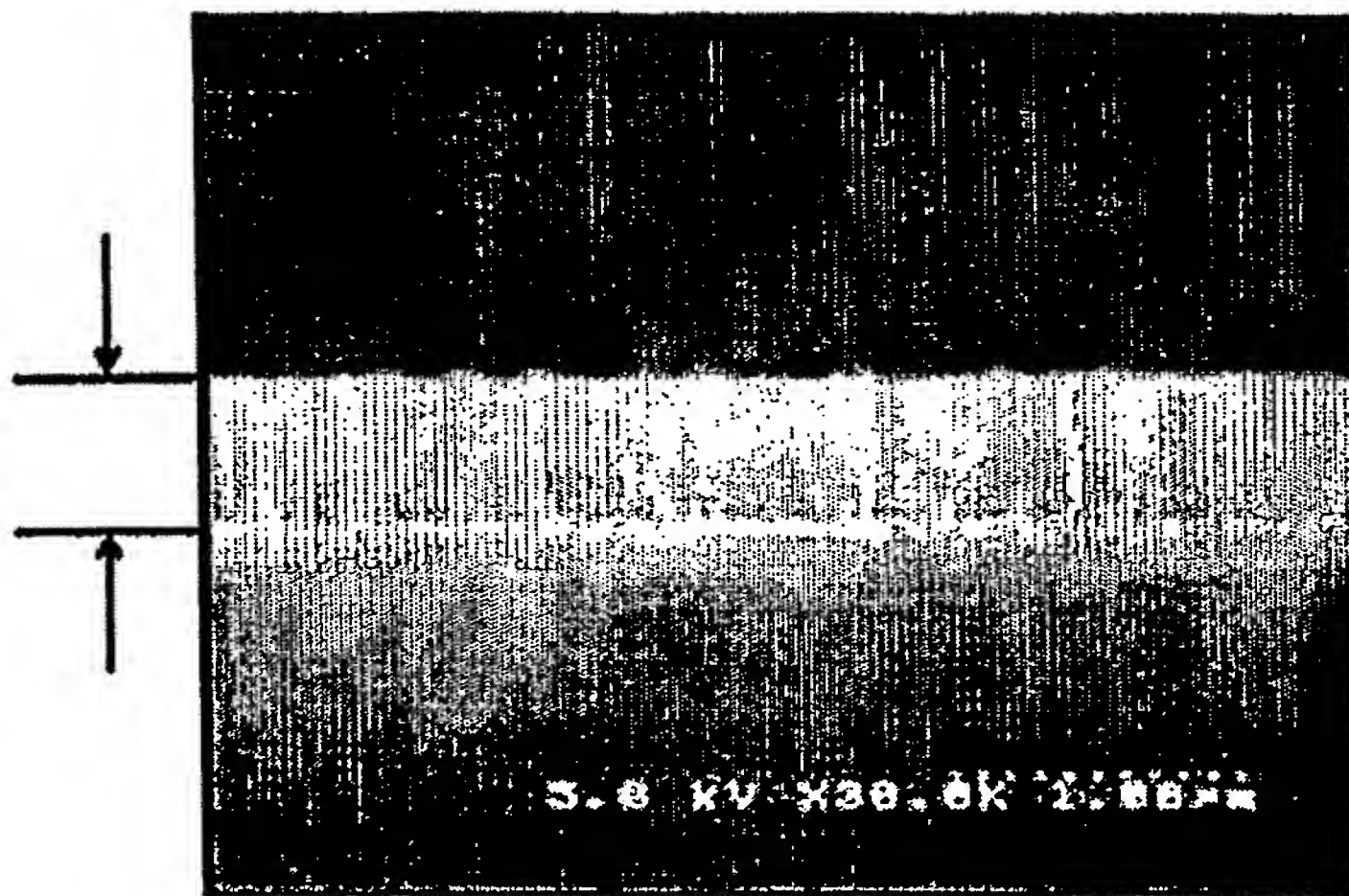


【図 27】



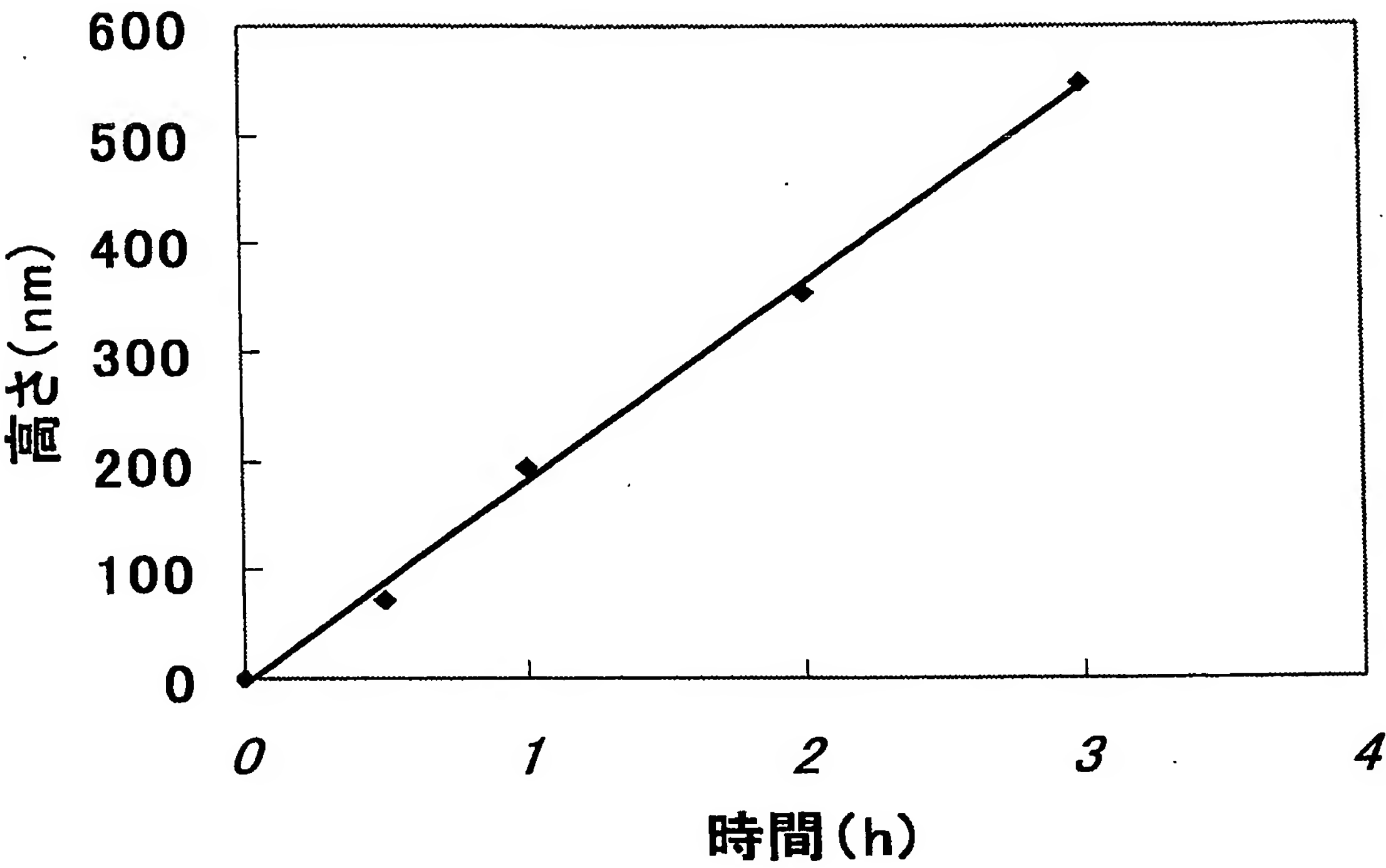
1 μm

【図 28】

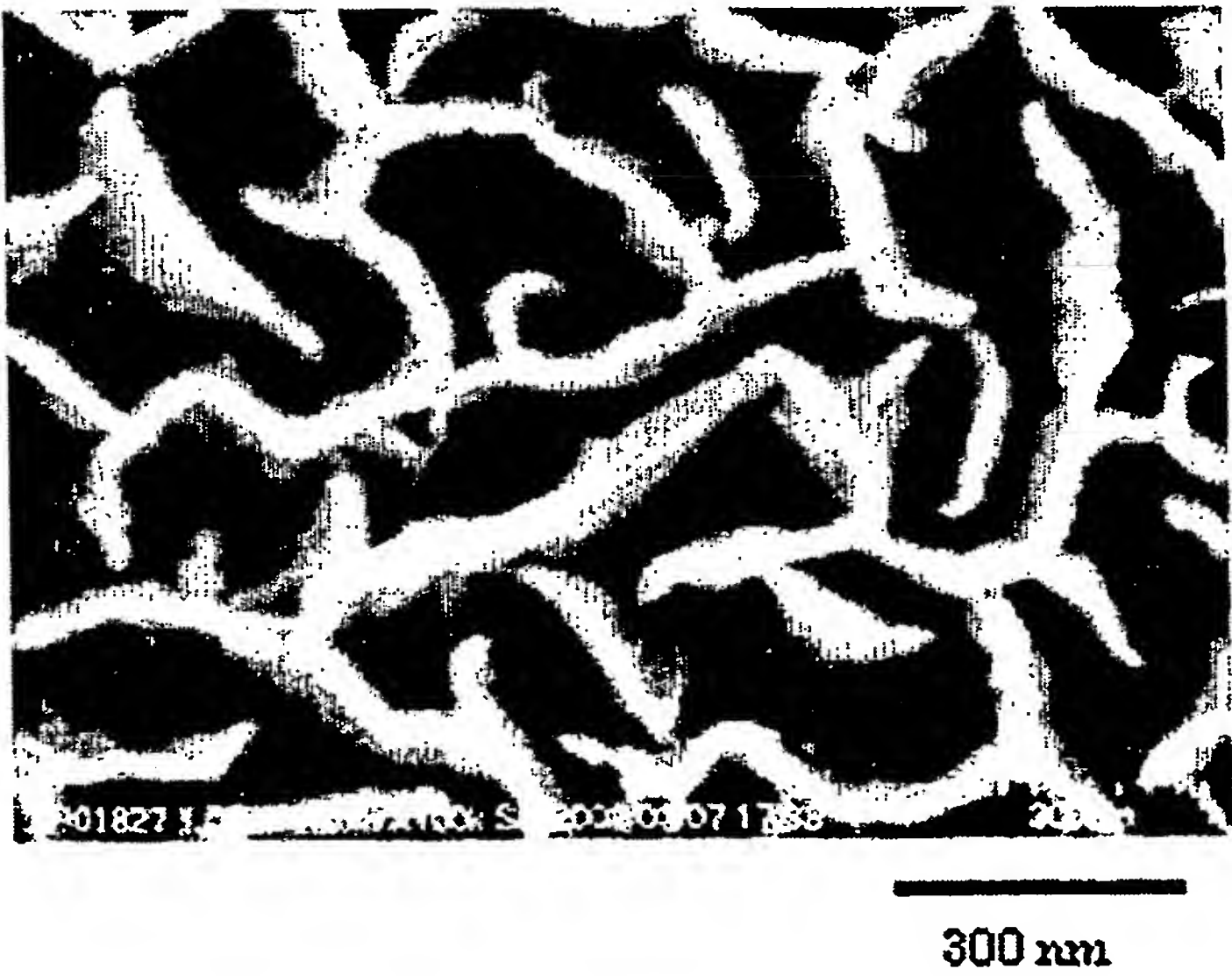


1 μm

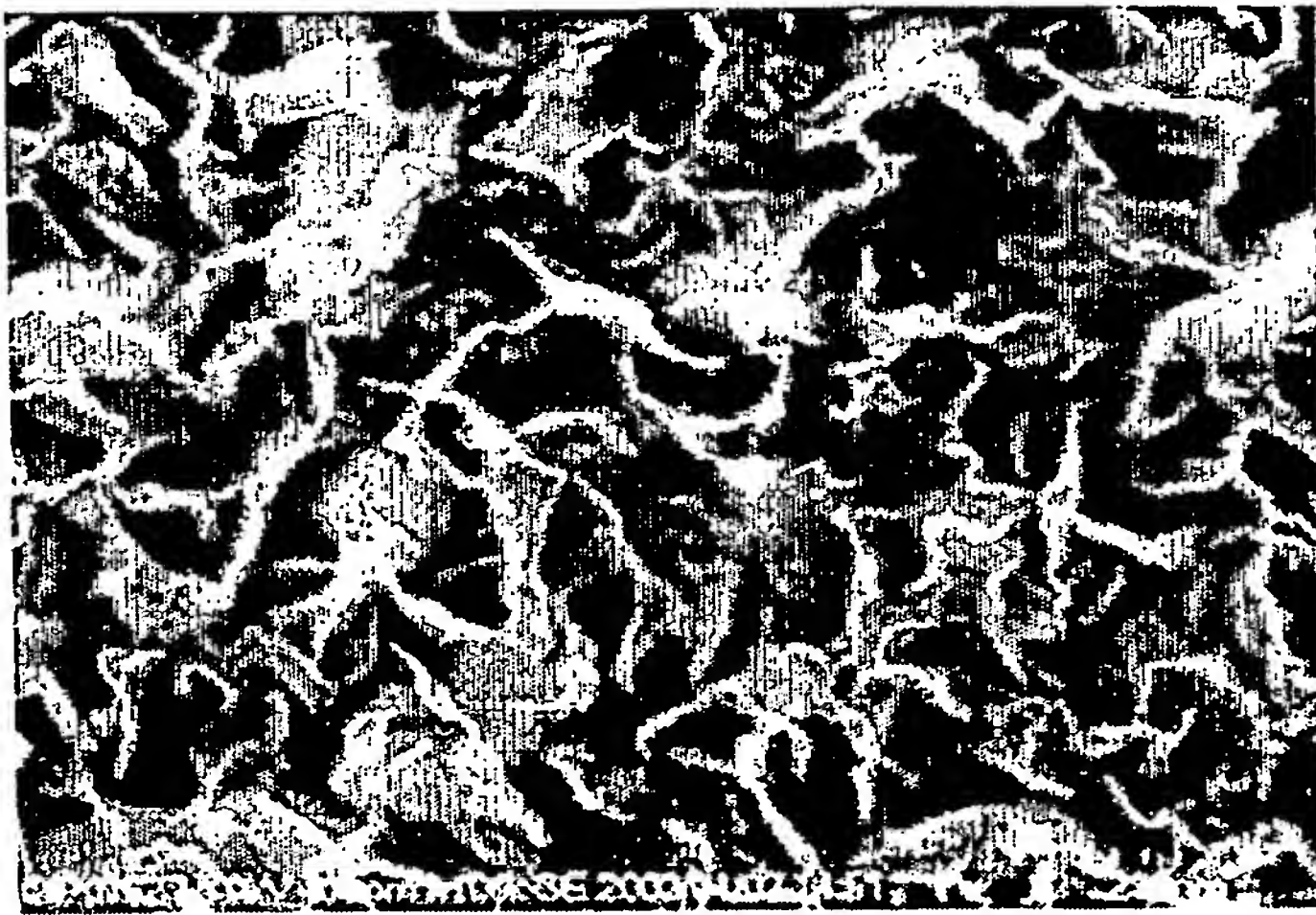
【図 2 9】



【図 3 0】

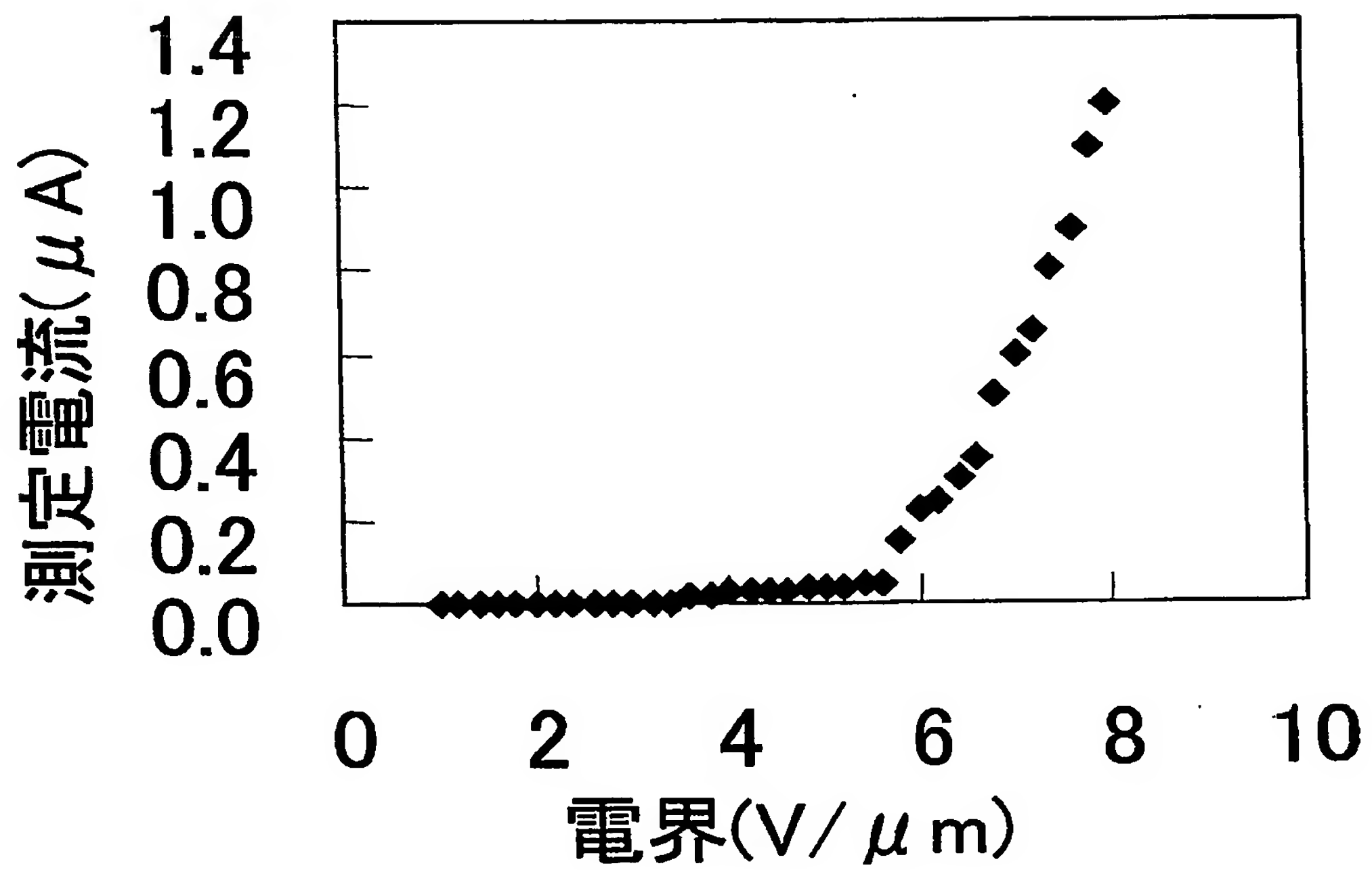


【図 3 1】

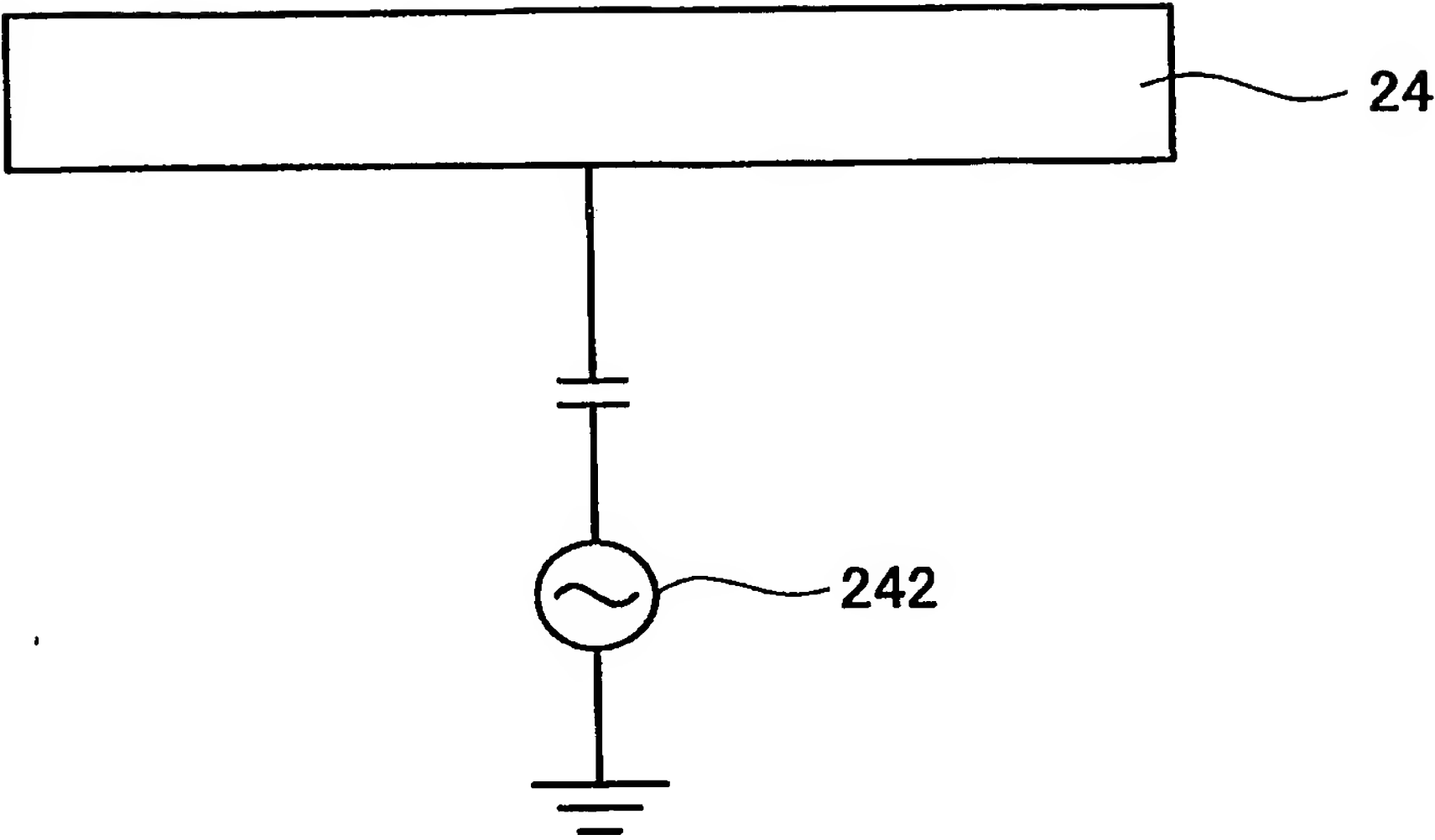


300 nm

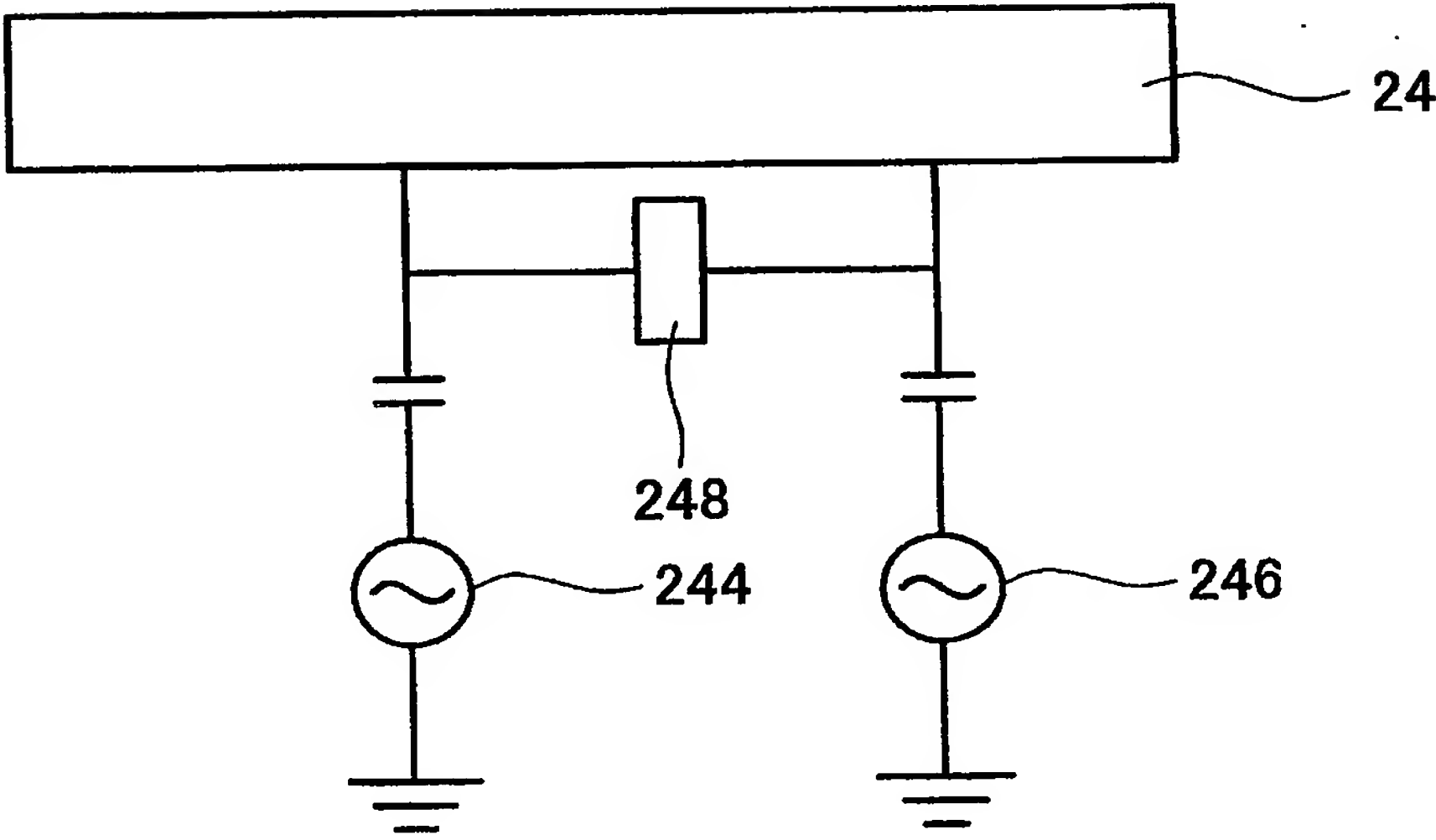
【図 3 2】



【図 3 3】



【図 3 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノウォールを製造する新規な方法およびその方法の実施に適した装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも炭素を構成元素とする原料ガス 3 2 を反応室 1 0 に導入する。その反応室 1 0 には、第一電極 2 2 および第二電極 2 4 を含む平行平板型容量結合プラズマ (CCP) 発生機構 2 0 が設けられている。これにより R F 波等の電磁波を照射して、原料ガス 3 2 がプラズマ化したプラズマ雰囲気 3 4 を形成する。一方、反応室 1 0 の外部に設けられたラジカル発生室 4 1 において、少なくとも水素を含むラジカル源ガス 3 6 を R F 波等により分解して水素ラジカル 3 8 を生成する。その水素ラジカル 3 8 をプラズマ雰囲気 3 4 中に注入して、第二電極 2 4 上に配置した基板 5 の表面にカーボンナノウォールを形成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 0 3 4 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 5 0 2 2 7 3 1]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 4 月 8 日
[変更理由]	住所変更
住 所	愛知県日進市藤塚 6 - 1 7 6
氏 名	堀 勝

特願 2 0 0 3 - 3 0 3 4 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 3 3 1 0 9 6 9]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県愛知郡東郷町春木白土 9 7 - 1 - 9 0 5

氏 名

平松 美根男